

# **Simulation und grundlegende Experimente zu Silizium-Dünnschichten aus laserbearbeiteten Siliziumnanopartikeln**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,  
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

genehmigte Dissertation

von

**Matthias Caninenberg**

aus

Marl

Gutachter: Prof. Dr. Roland Schmechel

Gutachter: Prof. Dr. Holger Vogt

Tag der mündlichen Prüfung: 04.05.2017



# Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Nanostrukturtechnik der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen. Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im Labor des Lehrstuhls Nanostrukturtechnik durchgeführt. Die Simulationen im COMSOL Multiphysics® wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Theoretische Elektrotechnik der Universität Duisburg-Essen erstellt.

Ich möchte mich zunächst bei Herrn Prof. Dr. Roland Schmechel bedanken der mir mit seiner stetigen Unterstützung die erfolgreiche Arbeit ermöglicht hat. Meinen besonderen Dank gilt Herrn Niels Benson für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Des weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls Nanostrukturtechnik für den offenen Gedankenaustausch und den kollegialen Zusammenhalt untereinander bedanken. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dennis Kiesler, ohne unsere stundenlangen Diskussionen wäre die Arbeit sicher nicht so erfolgreich geworden. Außerdem geht mein herzlicher Dank an Martin Dehnen der mich stets in meiner Laborarbeit unterstützt hat und mir bei der praktischen Arbeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Daniel Erni der es mir ermöglicht hat die COMSOL Multiphysics® Lizenz des Lehrstuhls Theoretische Elektrotechnik zu nutzen.

Im weiteren möchte ich Herrn Dr. Benedikt Stoib, Frau M.Sc. Franziska Muckel, Herrn Dr. Niels Petermann und Dipl.-Ing. Alexander Kompch danken, die mir bei der Charakterisierung der Proben geholfen haben.

Letztendlich möchte ich mich besonders bei meiner Familie bedanken, insbesondere bei meiner Frau Nicole, ohne Ihre Unterstützung hätte ich diese Arbeit nicht beenden können.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>III</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
Abkürzungen . . . . .	XIII
Griechische Formelzeichen . . . . .	XV
Lateinische Formelzeichen . . . . .	XVII
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Grundlagen der Excimerlaserbearbeitung . . . . .	7
2.1.1 Grundlegende Absorptionsprozesse . . . . .	8
2.1.2 Absorption von Laserlicht in Halbleitern . . . . .	11
2.1.3 Laserbearbeitung . . . . .	15
2.1.4 Excimerlaser . . . . .	18
2.2 Benetzung einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit . . . . .	20
2.3 Morphologische und elektrische Eigenschaften von Silizium . . . . .	22
2.3.1 Kristallines Silizium . . . . .	22
2.3.2 Amorphe Halbleiter . . . . .	24
2.4 Perkolation in Mischsystemen aus einem elektrischen Leiter und einem Iso- lator . . . . .	26
<b>3 Mess- und Analysemethoden</b>	<b>29</b>
3.1 Laserflash-Analyse . . . . .	29
3.2 Raman-Spektroskopie . . . . .	30
3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	33
3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	34
3.5 Vierpunktmessung . . . . .	34
3.6 Automatisierte Analyse von REM-Bildern . . . . .	36

<b>4</b>	<b>Experimentelle Grundlagen und Herstellung der Proben</b>	<b>41</b>
4.1	Grundlegender Versuchsaufbau der Laserkammer . . . . .	41
4.2	Kathodenzerstäubung . . . . .	43
4.3	Herstellung der Proben . . . . .	45
4.3.1	Herstellung einer Siliziumnanopartikel-Dispersion . . . . .	45
4.3.2	Silizium als Substrat . . . . .	46
4.3.3	Glas als Substrat . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Temperaturverteilung während der Excimerlaserbearbeitung von nanopartikulärem Silizium</b>	<b>51</b>
5.1	Thermodynamische Grundlagen . . . . .	52
5.2	Laser- und Material-Parameter . . . . .	55
5.2.1	Modellierung der Intensitätsverteilung des KrF-Lasers . . . . .	55
5.2.2	Thermische und optische Eigenschaften unbearbeiteter Nanopartikelschichten . . . . .	56
5.2.3	Materialeigenschaften von Silizium . . . . .	64
5.3	Umsetzung der Simulation in COMSOL Multiphysics® . . . . .	67
5.4	Validierung des Modells am Experiment . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Fremdsubstraten</b>	<b>77</b>
6.1	Erweiterung des Modells zur Beschreibung des Temperaturprofils während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Glas . . . . .	78
6.2	REM Studie von gelaserten Siliziumnanopartikeln auf einem Siliziumnitrid beschichteten Glassubstrat . . . . .	81
6.3	Röntgendiffraktometrieuntersuchung laserbearbeiteter Siliziumnanopartikel . . . . .	86
6.4	Elektrische Charakterisierung der gelaserten Siliziumnanopartikelschichten . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Untersuchung der filmbildenden Eigenschaften während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln mittels einer COMSOL Multiphysics® Simulation</b>	<b>93</b>
7.1	Theoretische Beschreibung des Modells . . . . .	93
7.1.1	Simulation des Benetzungsverhaltens von flüssigem Silizium auf einem siliziumnitridbeschichteten Glassubstrat . . . . .	99
7.2	Ergebnisse der COMSOL Multiphysics® Simulation . . . . .	100
7.2.1	Bestimmung der optimalen Prozessparameter zur Generierung einer geschlossenen Siliziumschicht . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>

<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>129</b>
A.1	Funktionsprinzip eines KrF-Excimerlasers . . . . .	129
A.2	Herstellung nanopartikulärer Halbleiter . . . . .	131
A.2.1	Siliziumnanopartikel aus dem Heißwandreaktor . . . . .	132
A.3	Beschreibung des 2D-Temperaturprofils während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Glas . . . . .	133
A.3.1	Vergleich des 1D- und des 2D-Modells anhand der Grenzflächen-Schmelz- dauer . . . . .	136
A.4	Script COMSOL Multiphysics-Simulation von Nanopartikeln auf Silizium- wafern . . . . .	138
A.5	Script COMSOL Simulation von Nanopartikel auf einem SiN-beschichteten Glassubstrat . . . . .	142
A.6	Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf SiN . . . . .	148
A.7	XRD Messdaten . . . . .	149



# Abbildungsverzeichnis

1.1	REM-Bild einer 400 nm dicken, mittels Schleuderbeschichtung hergestellten Siliziumnanopartikelschicht im Querschnitt . . . . .	3
1.2	Schematische Darstellung der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln. . . . .	4
2.1	Schematische Darstellung des Zusammenhangs der Pulsdauer ( $t_1$ bis $t_2$ ), der Energiedichte $\omega$ und $I(t)$ eines Laserpulses. . . . .	9
2.2	Bänderdiagramm von Silizium und Germaniumarsenid . . . . .	12
2.3	Schematische Darstellung der Elektronenenergien in einem Laser beleuchteten Halbleiter. . . . .	15
2.4	Temperaturprofil von laserbestrahltem Silizium. . . . .	16
2.5	Energie eines Nukleationsclusters . . . . .	18
2.6	Emissionsspektrum eines KrF* Excimerlasers. . . . .	19
2.7	Typischer zeitlicher Verlauf eines Excimerlasers . . . . .	20
2.8	Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln. . . . .	21
2.9	Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche aus zwei Materialien. . . . .	22
2.10	Bandstruktur von Halbleitern . . . . .	24
2.11	Schematische Darstellung der Atomstruktur von kristallinen und amorphen Halbleitern . . . . .	25
2.12	Schematische Darstellung der Zustandsdichte mit und ohne Zustandsdichteaufweitung in amorphen Silizium inkl. der Defektzustandsdichte $N_{Def}$ . . . . .	26
2.13	Schematische Skizze der Ausbildung eines Clusters am Beispiel leitender Kugeln. . . . .	27
2.14	Widerstand eines Mischsystems aus einem leitendem und einem nicht leitenden Material in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit für das leitende Material. . . . .	28
3.1	Schematischer Aufbau eines Raman-Messplates. . . . .	31
3.2	Ramanspektren von einkristallinem, amorphen und multikristallinem Silizium . . . . .	32

3.3	Schematischer Aufbau einer Vierpunktmessung . . . . .	35
3.4	REM-Bild vor und nach der Konvertierung in ein monochromatisches Bild .	37
3.5	Schematische Darstellung der Funktionsweise des Watershed-Algorithmus	37
3.6	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Dilate- und Erode-Operation auf ein monochromatisches Bild . . . . .	39
3.7	Schematische Darstellung der Feret-Messung und Beispiel VDF nach der Bildauswertung. . . . .	39
3.8	Schematische Darstellung der Abstandsmessung mittels der RDF-Methode und ein Beispiel der Abstandsbestimmung. . . . .	40
4.1	Schematischer Aufbau der verwendeten Laserkammer. . . . .	43
4.2	Schematischer Aufbau einer Anlage zur Kathodenzerstäubung. . . . .	44
4.3	Schema einer Magnetron Sputteranlage. . . . .	45
4.4	Schematischer Ablauf der Proben Herstellung auf $15 \cdot 15 \text{ mm}^2$ großen Silizium- und Glassubstraten . . . . .	49
5.1	Zeitliches und räumliches Verhalten des Laserstrahls auf der Probe . . . . .	56
5.2	UV-VIS-Reflexionsmessung einer 380 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht	57
5.3	Wärmeleitfähigkeit eines aus Siliziumnanopartikeln gepressten Grünlings zwischen 300 K und 1700 K. . . . .	58
5.4	Wärmeleitfähigkeit von nanokristallinem Silizium nach Wang et al. . . . .	61
5.5	Wärmekapazität von Silizium in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	62
5.6	Dynamische Differenzkalorimetrie einer lockeren Pressung aus 5 mg Silizi- umnanopartikeln . . . . .	63
5.7	Dichte von festem und flüssigem Silizium . . . . .	65
5.8	Wärmeleitfähigkeit von kristallinem, amorphem und flüssigem Silizium. . .	65
5.9	Schematische Probengeometrie und dessen Umsetzung der Geometrie in COMSOL Multiphysics® . . . . .	68
5.10	Intensitätsverteilung $I(t)$ während des Laserprozesses für einen festen Punkt auf der Probe . . . . .	70
5.11	Schematische Darstellung der Neubestimmung der Geometrie im Falle eines nicht vollständigen Aufschmelzens der Nanopartikel . . . . .	71
5.12	Temperatur-Zeit Verteilungsdiagramm für $t = 420 \text{ ms} + 120 \text{ ns}$ . . . . .	72
5.13	REM-Bild einer unbearbeiteten Probe, sowie die Draufsicht als auch der Quer- schnitt einer gelaserten Probe . . . . .	73
5.14	Raman-Messung an unterschiedlichen Bereichen einer Probe im Vergleich zu c-Si . . . . .	74
5.15	REM-Bilder einer bei $0,6 \text{ J/cm}^2$ gelaserten und Secco-geätzten Probe . . . .	75

5.16	ECV-Messung eines mittels Excimerlaserbearbeitung (4.1 mJ) von Bor dotierten Nanopartikeln umdotierten n-typ Siliziumwafers . . . . .	76
6.1	Schematische Darstellung der Neubestimmung der Geometrie im Falle eines nicht vollständigen Aufschmelzens der Nanopartikel auf einem Glas/SiN Substrat. . . . .	79
6.2	Temperatur-Zeit Verteilungsdiagramm für $t = 420 \text{ ms} + 120 \text{ ns}$ auf Glas. . .	80
6.3	REM-Bilder von gelaserten Siliziumnanopartikelschichten auf Glas . . . . .	82
6.4	Mittlerer Feret-Durchmesser der $\mu$ -Strukturen in Abhängigkeit der Laserenergiedichte und den Parametern Substrattemperatur und HF Behandlung der Nanopartikel. . . . .	84
6.5	Mittlerer Abstand zwischen den $\mu$ -Strukturen in Abhängigkeit der Laserenergiedichte und den Parametern Substrattemperatur und HF Behandlung der Nanopartikel. . . . .	85
6.6	Korngrößen auf der mit Siliziumnitrid beschichteten Glassubstraten gelaserten Siliziumnanopartikelschicht in Abhängigkeit der Laserenergiedichte sowie der Parameter Substrattemperatur und HF Behandlung . . . . .	88
6.7	Schichtwiderstand der gelaserten Proben auf Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstraten in Abhängigkeit der Laserenergiedichte sowie der Parametern Substrattemperatur und HF Behandlung . . . . .	89
6.8	Schematische Darstellung der elektrischen Perkolationsspfade in Abhängigkeit der Laserenergiedichte. . . . .	90
7.1	Schematischer Aufbau der CFD-Simulation inklusive euklidischem Rechengitter. . . . .	94
7.2	Übergangszone zwischen zwei Fluiden . . . . .	97
7.3	CFD-Simulation einer flüssigen Siliziumschicht mit einer Porosität von 65% auf einem Glassubstrat mit einem Kontaktwinkel von $90^\circ$ . . . . .	102
7.4	REM-Aufnahme einer gelaserten, mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Siliziumdünnschicht Probe auf Glas . . . . .	103
7.5	CFD-Simulation einer flüssigen Siliziumschicht mit einer Porosität von 0% auf einem Glassubstrat mit einem Kontaktwinkel von $90^\circ$ . . . . .	104
7.6	Simulation des Stickstoff-Volumenanteils einer 400 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht unter unterschiedlichen Startbedingungen . . . . .	106
A.1	Schematische Darstellung der Energiezustände während des Laserprozesses. 130	
A.2	Schematischer Aufbau eines Excimerlasers. . . . .	131
A.3	2D-Temperaturprofil eines Pulses während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Glas . . . . .	135

A.4	Temperatur-Zeit-Verteilungsdiagramm für $t=420\text{ ms}+120\text{ ns}$ einer 100 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht auf Glas. . . . .	136
A.5	2D-Temperaturprofile einer 100 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht auf Glas/Siliziumnitrid nach 8 ns und 74 ns. . . . .	137
A.6	Nanopartikel auf einem Glas und einem Siliziumnitrid-beschichteten Glas-substrat vor und nach einer HF-Behandlung . . . . .	148



# Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

## Abkürzungen

a-Si	.....	Amorphes Silizium
Ar	.....	Argon
ArF	.....	Argonfluorid
BET	.....	Brunauer-Emmett-Teller Messung
c-Si	.....	Kristallines Silizium
CFD	.....	Computational Fluid Dynamics
Cl	.....	Chlor
CVD	.....	Chemical Vapor Deposition
DDK	.....	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	.....	Differential Scanning Calorimetry
ECV	.....	Electrochemical Capacitance–Voltage
F	.....	Fluor
FEM	.....	Finite-Elemente-Methode
FWHM	.....	Full Width a Half Maximum (Halbwertsbreite)
GaAs	.....	Galliumarsenid

## ABKÜRZUNGS UND FORMELZEICHENVERZEICHNIS

---

H	.....	Wasserstoff
HF	.....	Hochfrequenz
Hf	.....	Flusssäure
HWR	.....	Heißwandreaktor
Kr	.....	Krypton
KrF	.....	Kryptonfluorid
KrF*	.....	Kryptonfluorid in einem angeregtem Zustand
LB	.....	Leitungsband
MD	.....	Molekulardynamik
PTPS	.....	Puls-zu-Puls-Stabilität
PVD	.....	Physical Vapor Deposition
RDF	.....	Radialen Verteilungsfunktion
REM	.....	Rasterelektronenmikroskop
RPM	.....	Revolutions Per Minute (Umdrehungen pro Minute)
Si	.....	Silizium
SiC	.....	Siliziumkarbid
SIMS	.....	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SiN	.....	Siliziumnitrid
SiO <sub>2</sub>	.....	Siliziumdioxid
UV-Licht	.....	Licht im Ultravioletten Wellenlängenbereich
VB	.....	Valenzband
wt%	.....	Massenprozent
Xe	.....	Xenon
XeCl	.....	Xenonchlorid
XeF	.....	Xenonfluorid
XRD	.....	Röntgendiffraktometrie

## Griechische Formelzeichen

$\alpha$	.....	Absorptionskoeffizient
$\beta$	.....	Halbwertbreite eines XRD-Reflexes
$\epsilon$	.....	Thermischer Emissionsgrad
$\epsilon_0$	.....	Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$	.....	Relative Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_{li-Si}$	.....	Thermischer Emissionsgrad flüssiges Silizium
$\epsilon_{Si}$	.....	Thermischer Emissionsgrad von Silizium
$\eta$	.....	Krümmung
$\kappa$	.....	Wärmeleitfähigkeit
$\kappa_{gb}$	.....	Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers
$\kappa_{liSi}$	.....	Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Silizium
$\kappa_{Nano-Si}$	.....	Wärmeleitfähigkeit von nanokristallinem Silizium
$\kappa_{np}$	.....	Wärmeleitfähigkeit der Nanopartikelschicht
$\kappa_{pore}$	.....	Wärmeleitfähigkeit von Luft
$\kappa_{SiO_2}$	.....	Wärmeleitfähigkeit von Siliziumdioxid
$\lambda$	.....	Wellenlänge
$\lambda_w$	.....	Wärmediffusivität
$\mu$	.....	Mittelwert
$\mu_c$	.....	Erwartungswert
$\mu_v$	.....	Dynamische Viskosität
$\mu_{GasN}$	.....	Dynamische Viskosität gasförmiger Stickstoff
$\nu_{pore}$	.....	Volumenanteil der Poren
$\nu_{SiO_2}$	.....	Volumenanteil Siliziumdioxid
$\nu_{Si}$	.....	Volumenanteil Silizium
$\omega$	.....	Kreisfrequenz

$\Phi$	.....	Leistungsdichte
$\rho(T)$	.....	Temperaturabhängige Dichte
$\rho$	.....	Dichte
$\rho_{liSi}$	.....	Dichte Silizium
$\rho_{np}(T)$	.....	Dichte der Nanopartikelschicht
$\rho_{Si}$	.....	Dichte Silizium
$\rho_{sq}$	.....	Flächenwiderstand
$\rho_{sw}$	.....	Spezifischer Widerstand
$\sigma$	.....	Standardabweichung
$\sigma^2$	.....	Varianz
$\sigma_o$	.....	Oberflächenspannungskoeffizient
$\tau$	.....	Zeitkonstante
$\theta_P$	.....	Position eines XRD-Reflexes
$\varrho$	.....	Geometrische Dichte

## Lateinische Formelzeichen

<b>B</b>	.....	Magnetische Flussdichte
<b>E</b>	.....	Orts- und zeitabhängige elektrische Feldvektoren
<b>g</b>	.....	Fallbeschleunigung
<b>H</b>	.....	Orts- und zeitabhängige magnetische Feldvektoren
<b>U</b>	.....	Geschwindigkeitsfeld
<b>A</b>	.....	Fläche
<b>a</b>	.....	Messspitzenabstand zum Rand der Probe
<b>c<sub>0</sub></b>	.....	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
<b>C<sub>p</sub></b>	.....	Spezifische Wärme
<b>C<sub>p,eff</sub>(T)</b>	.....	Temperaturabhängige effektive spezifische Wärmekapazität
<b>C<sub>p,Fest</sub></b>	.....	Spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers
<b>C<sub>p,Fluessig</sub></b>	.....	Spezifische Wärmekapazität einer Flüssigkeit
<b>C<sub>p,Si<sub>li</sub></sub></b>	.....	Spezifische Wärmekapazität von flüssigem Silizium
<b>C<sub>p,Si</sub></b>	.....	Spezifische Wärmekapazität von Silizium
<b>C<sub>P<sub>Glas</sub></sub></b>	.....	Wärmekapazität Glas
<b>C<sub>P<sub>SiN</sub></sub></b>	.....	Wärmekapazität SiN
<b>D</b>	.....	Diffusionskoeffizienten
<b>d<sub>F</sub></b>	.....	Feret-Durchmesser
<b>d<sub>k</sub></b>	.....	Mittlere Korngröße
<b>d<sub>p</sub></b>	.....	Probendicke
<b>d<sub>NP</sub></b>	.....	BET-Nanopartikeldurchmesser
<b>E<sub>0</sub></b>	.....	Amplitude des elektrischen Feldes
<b>E<sub>g</sub></b>	.....	Bandlückenenergie
<b>E<sub>L</sub></b>	.....	Bandkantenenergie des Leitungsbandes
<b>E<sub>P</sub></b>	.....	Energie eines Laserpulses

$E_{Ph}$	.....	Photonenenergie
$E_V$	.....	Bandkantenenergie des Valenzbandes
$E_{Cluster}$	.....	Energie eines Atomclusters bei der Nukleation
$G_a$	.....	Generationsrate
$h$	.....	Wärmeübergangskoeffizient
$H(T - T_M)$	.....	Sprungfunktion mit Sprung im Schmelzpunkt
$I$	.....	Intensität
$I_0$	.....	Ausgangs-Intensität
$K$	.....	Formfaktor in der Scherrer-Gleichung
$K$	.....	Geometriekorrekturfaktor Vierpunktmessung
$k$	.....	Stefan-Boltzmann-Konstante
$L_m$	.....	Latente Wärme
$n$	.....	Komplexer Brechungsindex
$N_{Def}$	.....	Defekt-Zustandsdichte
$N_e$	.....	Freie Elektronendichte
$n_I$	.....	Brechungsindex (Imaginärteil des komplexen Brechungsindex)
$n_R$	.....	Brechungsindex (Realteil des komplexen Brechungsindex)
$N_Z$	.....	Zustandsdichte
$p$	.....	Druck
$\dot{Q}$	.....	Wärmefluss im Volumen
$nQ_e$	.....	Ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung
$Q_e$	.....	Elementarladung
$Q_{Ar}$	.....	Ladung eines Argonions
$R$	.....	Reflektivität
$r$	.....	Radius
$R_{aSi}$	.....	Reflektivität von amorphem Silizium
$R_{cSi}$	.....	Reflektivität von kristallinem Silizium

$R_{liSi}$	.....	Reflektivität von flüssigem Silizium
$s$	.....	Messspitzenabstand der Vierpunktmessung
$T$	.....	Temperatur
$t$	.....	Schichtdicke
$t$	.....	Zeit
$T_M$	.....	Schmelztemperatur
$T_U$	.....	Umgebungstemperatur
$t_{\frac{1}{2}}$	.....	Zeit bis zum Erreichen von $\frac{t_{max}}{2}$
$T_{m-a-Si}$	.....	Schmelzpunkt a-Si
$T_{m-c-Si}$	.....	Schmelzpunkt c-Si
$t_{Puls}$	.....	Pulsdauer des Lasers
$Verlust_{Konvektion}$	.....	Konvektionsverluste
$Verlust_{Strahlung}$	.....	Strahlungsverluste
$w$	.....	Energiedichte
$x$	.....	Raumrichtung
$y$	.....	Raumrichtung
$z$	.....	Raumrichtung





# Einleitung und Zielsetzung

Die Grundlagen der modernen Halbleitertechnologie gehen auf das Jahr 1948 zurück. In diesem Jahr wurde in den Bell Laboratories von William Shockley der erste Transistor vorgestellt. Auch wenn dieser damals vorgestellte Transistor noch mehrere Zentimeter groß war, wurde mit dieser Erfindung das Zeitalter der Mikroelektronik eingeläutet. Keine andere Entwicklung prägte das Leben der Menschen in den letzten 65 Jahren derart wie die Einführung der Mikroelektronik. Erst der rasante Fortschritt in diesem Bereich ermöglicht uns das moderne Leben, wie wir es kennen [27].

Der technologische Fortschritt führte wie durch Gordon Moore postuliert zu einer exponentiellen Verkleinerung der elektrischen Komponenten [23]. Strukturgrößen von 10 nm, die noch vor wenigen Jahren als unerreichbar galten, werden heute in der Produktion eingesetzt [187] [80]. Die damit verbundene Leistungssteigerung von elektronischen Schaltungen und Bauteilen führte zum Einzug von mobilen Geräten wie z.B. Mobiltelefonen oder Smart Watches in das alltägliche Leben. Zum kostengünstigen Einsatz in mobilen und flexiblen Anwendungen tritt die sogenannte Dünnschichttechnik in den Vordergrund, bei der elektrische Schaltungen aus einer nur wenige Nanometer bis Mikrometer dicken Halbleiterschicht gefertigt werden, die auf einem isolierenden (flexiblen) Trägersubstrat aufgebracht wird [171]. Dies ist mit der klassischen Siliziumwafer basierten Technik nicht möglich, da diese bei einer Dicke von  $500\text{ }\mu\text{m}$  nicht flexibel sind. Zudem wird nur ein Bruchteil des Wafers wirklich für die Schaltung genutzt, was eine Verschwendung von teurem Material darstellt [161]. Daher wurden in den letzten Jahren hauptsächlich drei Techniken bzw. Halbleiterklassen zur kostengünstigen Herstellung von Dünnschichten untersucht:

1. Organische Halbleiter [47]
2. Metalloxische Halbleiter [129]
3. Amorphes bzw. laserkristallisiertes Silizium [123]

Organische Halbleiter sind Halbleiter, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen. Diese können sehr kostengünstig in flüssigkeitsbasierten Prozessen, wie z.B. Drucken oder Schleuderbeschichten, ohne Vakuum oder Hochtemperaturschritt großflächig hergestellt werden. Sie weisen jedoch hauptsächlich zwei große Nachteile auf:

- Degradation bei Kontakt mit Wasser, Sauerstoff oder Licht [5]
- Üblicherweise geringe Ladungsträgerbeweglichkeit (bis  $15 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) und damit im Vergleich zu polykristallinen Siliziumtransistoren hohe Schaltzeiten [116] [157]

Metalloxische Halbleiter wie ZnO, InZnO (IZO) oder InGaZnO (IGZO) weisen im Vergleich organischen Halbleitern eine bessere Stabilität gegenüber Sauerstoff auf und degradieren daher langsamer an Atmosphäre, jedoch stehen nur n-halbleitende Halbleiter mit Elektronenbeweglichkeit von einigen  $10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  [84] zu Verfügung [56] [63] [129]. P-halbleitende Metalloxide, mit für die Technik relevanten Löcherbeweglichkeiten, stehen nicht zu Verfügung. Dies erschwert den Einsatz in der Schaltungstechnik, da moderne Schaltungen auf komplementär leitende Elemente ausgelegt sind.

Die dritte und weitverbreitetste Möglichkeit halbleitende Dünnschichten herzustellen, ist die Verwendung von amorphem bzw. polykristallinem Silizium (vgl. Kapitel 2.3.2), da diese nicht oder nur sehr langsam an Atmosphäre degradieren. Amorphes Silizium besitzt im Gegensatz zu kristallinem Silizium, wie es in der klassischen Halbleitertechnik verwendet wird, kaum eine Nah- oder Fernordnung auf atomarer Ebene. Dies führt zu einer charakteristischen Änderung der Materialeigenschaften, wie z.B. eine Reduzierung der Elektronenbeweglichkeit auf  $1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , was einer Reduzierung um ungefähr drei Größenordnungen im Vergleich zu kristallinem Silizium entspricht [64] und es zu einer merklichen Verlängerung der Schaltzeiten der daraus gefertigten Bauelemente führt. Um die Schaltgeschwindigkeit zu verbessern müssen die amorphen Schichten im Nachhinein kristallisiert werden, wobei dann kein Einkristall sondern eine Schicht aus vielen kleinen (bis zu  $10 \mu\text{m}$  großen) Siliziumkristallen, dem sogenannten Polysilizium, entsteht. Diese entspricht in ihren Schichteigenschaften mehr dem einkristallinen Silizium, sodass Elektronenbeweglichkeiten von bis zu  $500 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  erreicht werden [61]. Die Kristallisation kann entweder in einem Ofen geschehen, wobei die Probe dann jedoch Temperaturen im Bereich von  $600^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  [100] ausgesetzt werden muss, oder mit Hilfe eines Laserprozesses, bei dem die

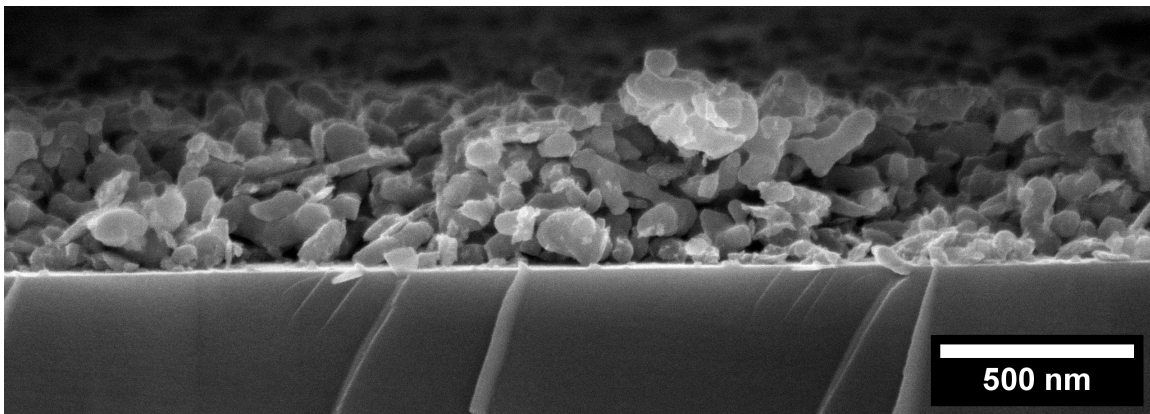


Abbildung 1.1.: REM-Bild einer 400 nm dicken, mittels Schleuderbeschichtung hergestellten Schicht aus lose aneinanderliegenden dotierten Siliziumnanopartikel auf einem Siliziumwafer im Querschnitt.

amorphe Schicht nur lokal aufgeschmolzen wird und es beim Abkühlen zu einer Kristallisation kommt. Diese Lasertechnik ermöglicht es, günstige, aber temperaturempfindliche Substrate wie z.B. Kunststoff zu nutzen, da das Substrat nur einer sehr kurzen und oberflächennahen Temperaturbelastung ausgesetzt wird [134] [61].

Qualitativ hochwertiges amorphes Silizium, als Ausgangsmaterial für Polysilizium muss jedoch in einem kostenintensiven vakuumbasierten PECVD-Prozess (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) abgeschieden werden. Zusätzlich dazu kann in einem PECVD-Prozess amorphes Silizium nur ganzflächig über ein Substrat abgeschieden werden, sodass die Schicht im Anschluss mittels Lithographie strukturiert werden muss [169].

Eine Möglichkeit, amorphes Silizium großflächig ohne Vakuumprozess direkt strukturiert bei Raumtemperatur abzuscheiden, ist das Drucken mit Hilfe von Tinten auf Cyclopentasilanbasis [152] [112] [178]. Dieser Prozess muss jedoch unter Ausschluss von Sauerstoff in einer trockenen Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre geschehen, da Cyclopentasilan bei Kontakt mit Sauerstoff oder Wasser ein selbstentzündliches explosives Gemisch bildet und giftig ist [77]. Daher ist dieser Prozess industriell kaum von Bedeutung.

Als Alternative zu den auf Cyclopentasilan basierenden Tinten, kann eine auf Ethanolbasis hergestellte Siliziumnanopartikel-Dispersion genutzt werden. Nach dem Drucken verdampft das Ethanol und es bildet sich eine strukturierte Schicht aus Siliziumnanopartikeln [115]. Bei diesem Prozess besteht beim Drucken keine Explosionsgefahr, zudem wird davon ausgegangen, dass die verwendeten Nanopartikel nicht giftig sind, was jedoch noch in Studien nachgewiesen werden muss.

Abbildung 1.1 zeigt ein REM-Bild einer ca. 400 nm dicken Schicht aus dotierten Silizium-

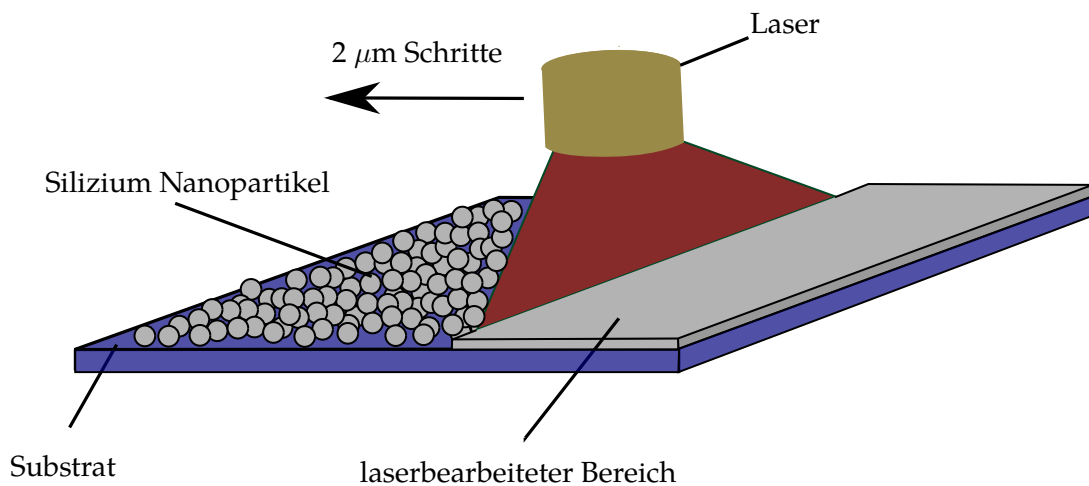


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln. Ein Laserstrahl wird über die Probe geführt und schmilzt die Partikel zu einer Schicht zusammen [31].

nanopartikeln im Querschnitt auf einem Siliziumsubstrat. Diese Schicht weist jedoch nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf, da die Nanopartikel nur lose aneinanderliegen und sich daher eine fast unendlich große Anzahl an Grenzflächen ergibt. Um diese Grenzflächen zu reduzieren, werden die Nanopartikel mit Hilfe eines Excimerlasers, wie in Abbildung 1.2 schematisch gezeigt, für wenige Nanosekunden aufgeschmolzen und dann rekristallisiert.

Hauptziel dieser Arbeit ist es daher den Schichtbildungsprozess während der Laserbearbeitung der Siliziumnanopartikel zu untersuchen und die Prozessparameter dahingehen zu optimieren, dass aus den Siliziumnanopartikelschichten auf unterschiedlichen Substraten homogene und dichte Siliziumdünnschichten entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher das Temperaturprofil während der Excimerlaserbearbeitung der Dünnschichten untersucht und eine Abschätzung getroffen werden, welche thermischen Eigenschaften Substrate aufweisen müssen um während der Laserbearbeitung nicht oberflächennah aufgeschmolzen zu werden. Dazu wird ein eindimensionales transientes COMSOL Multiphysics® Modell basierend auf der allgemeinen Wärmediffusionsgleichung entwickelt und anhand experimenteller Ergebnisse auf einem Siliziumsubstrat validiert [62] [113] [170] [143]. Zur Modellierung der thermischen und optischen Eigenschaften der Nanopartikelschicht, werden die Schmelztemperatur, die thermische Leitfähigkeit sowie die Oberflächenreflektivität bei einer Wellenlänge von 248 nm, wie sie zur Laserbearbeitung in diese Arbeit genutzt wird, bestimmt.

Anschließend soll die Simulation auf einem in der Laserbearbeitung standardmäßig ver-

wendeten siliziumnitridbeschichteten Glassubstrat erweitert werden, um das Schmelzverhalten auf dem geänderten Substrat zu untersuchen und Prozessparameter abzuschätzen.

Mit den mittels der Stimulation abgeschätzten Prozessparametern sollen Siliziumnanopartikelschichten auf siliziumnitridbeschichteten Glassubstraten Laser bearbeitet werden und die Schichten sowohl elektrisch als auch morphologisch charakterisiert werden.

Im Anschluss werden die schichtbildenden Eigenschaften während der Laserbearbeitung mittels einer Strömungsmechanik COMSOL Multiphysics® Simulation beschrieben; dazu sollten die Navier-Stokes-Gleichung [49] für inkompressible Fluide sowie ein Effektiver-Medium-Ansatz zur Beschreibung der porösen Siliziumnanopartikelschicht genutzt werden. Das Simulationsergebnis wird anschließend mit den Ergebnissen der morphologischen Charakterisierung verglichen und validiert.

Mit Hilfe dieser Simulation erfolgt eine Abschätzung und Diskussion, unter welchen Rahmenbedingungen eine vollständig dichte und homogene Siliziumdünnschicht mittels der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Fremdsubstraten erzeugt werden kann und wie dies technisch umgesetzt werden könnte.



# Theoretische Grundlagen

Bei der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln wird Laserlicht von den Nanopartikeln absorbiert, was zu einer Erwärmung und schlussendlich zu einem Aufschmelzen der Nanopartikelschicht führt. Daher werden in Kapitel 2.1 die Grundlagen der Excimerlaserbearbeitung vorgestellt. Da das Ausbreitungsverhalten der aufgeschmolzenen Siliziumschicht auf einem Substrat unter anderem von den Benetzungseigenschaften abhängt, wird in Kapitel 2.2 betrachtet, wie sich die Benetzungseigenschaften in Abhängigkeit des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Substrat ändern. Nach der Laserverarbeitung erstarrt die Schmelze durch Abkühlen wieder, da dies in unterschiedlichen kristallinen Phasen geschehen kann, werden in Kapitel 2.3 die Unterschiede zwischen einer kristallinen und amorphen Phase vorgestellt. Zum Verständnis der elektrischen Leitung innerhalb der gelaserten Schicht wird in Kapitel 2.4 die elektrische Leitung in einem Mischsystem aus einem elektrischen Leiter und einem Isolator auf Basis der Perkolationstheorie betrachtet.

## 2.1. Grundlagen der Excimerlaserbearbeitung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Excimerlasermaterialbearbeitung vorgestellt. Begonnen wird in Kapitel 2.1.1 mit einer Diskussion der grundlegenden Absorptionsprozesse von Licht in einem Festkörper, um dann in Kapitel 2.1.2 auf die Besonderheiten bei der Absorption von Laserlicht in Materie einzugehen. Im Anschluss erfolgt in Kapitel 2.1.3 eine theoretische Betrachtung der Laserbearbeitung vom Aufschmelzen bis zur Abkühlung und Wiedererstarren. In Kapitel 2.1.4 wird dann auf die Besonderheiten des zum Lasern verwendeten Excimerlasers eingegangen.

### 2.1.1. Grundlegende Absorptionsprozesse

Für die grundlegenden Erläuterungen der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie wird in diesem Kapitel eine monochromatische, linear polarisierte, ebene Welle geringer Energie, das heißt deutlich geringer als bei der Laserbearbeitung üblicherweise genutzt, betrachtet. Diese elektromagnetische Welle tritt in ein Material mit hoher freier Elektronendichte wie sie z.B. in Metallen vorkommt ein. Im folgenden wird dann das Modell erweitert, so dass es auch bei Halbleitern und Isolatoren sowie einer hohen Energie, wie sie bei der Laserbearbeitung verwendet wird, verwendet werden kann. Das elektrische Feld einer solchen Welle kann wie folgt dargestellt werden [7]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \left( j \left( \frac{2\pi z}{\lambda} - \omega t \right) \right) \quad (2.1)$$

Dabei stellt  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $\mathbf{E}_0$  die Amplitude des elektrischen Feldes in Abhängigkeit der Raumrichtung und  $z$  den Ort in Ausbreitungsrichtung dar. Jede elektromagnetische Welle weist neben dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  ein magnetisches Feld  $\mathbf{H}$  auf. Elektrisches und magnetisches Feld stehen immer senkrecht zueinander und sind über die Gleichung [7]

$$H_0 = n_R c_0 \epsilon_0 E_0 \quad (2.2)$$

miteinander verknüpft [7]. In der Gleichung steht  $c_0$  für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\epsilon_0$  für die Permittivität des Vakuums,  $n_R$  für den Brechungsindex des Mediums, in dem sich die elektromagnetische Welle befindet. Die Gesamtenergie der elektromagnetischen Welle setzt sich aus der Energie des E-Feldes und des H-Feldes zusammen. Mit Hilfe dieser beiden Größen kann der Energiefluss pro Flächeninhalt, die sogenannte Intensität  $I$ , wie folgt berechnet werden [7]:

$$I = |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| \quad (2.3)$$

Aus 2.1, 2.2 und 2.3 folgt die Intensität  $I$  als reine Funktion der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$ :

$$I = n_R c_0 \epsilon_0 E_0^2 \quad (2.4)$$



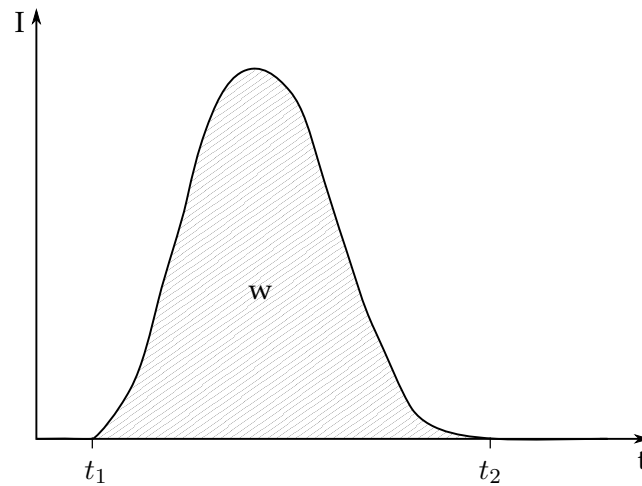


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der Pulsdauer ( $t_1$  bis  $t_2$ ), der Energie  $E$  und  $I(t)$  eines Laserpulses. Die schraffierte Fläche unterhalb der Kurve entspricht der enthaltenen Energie  $E$  (nach [62]).

Aus der Intensität  $I$  lässt sich durch Integration über eine Durchleuchtungsfläche  $A$  die Leistung einer elektromagnetischen Welle berechnen [7]:

$$P = \iint_A I(t, r) dA \quad (2.5)$$

Weist die Intensität zeitliche Schwankungen im Energiefluss auf, wie es zum Beispiel bei der Verwendung von Laserpulsen der Fall ist, wird zur Beschreibung der optischen Eigenschaften nicht die Intensität sondern die Energiedichte genutzt. Die Energiedichte  $w$  eines Laserpulses wird durch die Integration der Intensität über die Zeit bestimmt:

$$w = \int_{t_1}^{t_2} I(t, r) dt \quad (2.6)$$

Der Zusammenhang zwischen der Energiedichte und dem zeitlichen Verlauf eines Laserpulses ist in Abbildung 2.1 dargestellt [62].

Tritt eine elektromagnetische Welle in ein Material mit hoher freier Elektronendichte ein, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem Material. Da die hier betrachtete Strahlung nicht energiereich genug ist, um die Massenträgheit der Atomkerne zu überwinden oder mit kernnahen Elektronen zu wechselwirken, tritt nur eine Interaktion mit den Valenzelektronen auf. Dabei wird zwischen zwei Fällen unterschieden. Erstens, die Valenzelektronen

sind an einen Atomkern gebunden, oder zweitens, sie liegen im Leitungsband als freie Elektronen vor. Im ersten Fall interagiert die elektromagnetische Welle mit den gebundenen Valenzelektronen, was hauptsächlich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle beeinflusst, was letztendlich den Brechungsindex  $n$  des Materials bestimmt [6]. Im zweiten Fall ist es möglich, dass die frei beweglichen Elektronen beschleunigt werden können. Auf Grund des oszillierenden elektrischen Feldes der Elektromagnetischen Welle nehmen die Elektronen kinetische Energie in einer Halbwelle auf und strahlen sie in der anderen Halbwelle wieder ab. Dies führt zum Effekt der Reflexion von elektromagnetischen Wellen an Oberflächen. Kollidiert ein Elektron während des Prozesses jedoch mit einem Atom, so wird in einem Stoßprozess ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons auf das Atom übertragen und in Konsequenz daraus die Energie der elektromagnetischen Welle reduziert [6].

Da die Wellenlängen von für diese Arbeit relevanten elektromagnetisch Wellen im UV-Bereich ( 100 nm bis 400 nm) im Vergleich zu Atomabständen sehr groß ist, kann das Verhalten eines homogenen Materials auf eine elektromagnetische Welle mittels makroskopischer Größen wie dem komplexen Brechungsindex  $n$  beschrieben werden, wenn von einer ausreichenden hohen freien Elektronendichte ausgegangen wird [6] [123]. Der komplexe Brechungsindex setzt sich aus dem wellenlängenabhängigen Brechungsindex  $n_R$  und der Dämpfung  $n_I$  des elektromagnetischen Feldes im Material zusammen:

$$n = n_R + jn_I \quad (2.7)$$

Ist es jedoch von Interesse, welcher Anteil der Strahlung in einem Material absorbiert bzw. reflektiert wird, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, wird mit Hilfe des Brechungsindex  $n$ , eine Darstellung über die Angabe der Reflektivität  $R$  und den materialspezifischen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  gewählt. Die Reflektivität gibt dabei an, welcher Anteil einer elektromagnetischen Welle beim senkrechten Übergang an der Grenzfläche zweier Materialien reflektiert wird; der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  beschreibt die Dämpfung einer elektromagnetischen Welle beim Durchtreten eines Materials. Dabei sind  $R$  und  $\alpha$  wie folgt definiert:

$$R = \frac{(n_R - 1)^2 + n_I^2}{(n_R + 1)^2 + n_I^2} \quad (2.8)$$

$$\alpha = \frac{4\pi n_I}{\lambda} \quad (2.9)$$

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz, kann nun die Intensität in Abhängigkeit der Eindringtiefe  $I(x)$  berechnet werden [123].

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.10)$$

Dabei stellt  $I_0$  die Intensität am Ort  $x = 0$  dar, was der Oberfläche des Festkörpers entspricht, in dem die Strahlung absorbiert wird. Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten  $\frac{1}{\alpha}$  gibt die Absorptionslänge an, bei der die Intensität der Strahlung auf  $\frac{1}{e}$  ihres ursprünglichen Wertes gedämpft wird.

Unter Berücksichtigung der Reflexion  $R$  kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz (2.10) und Gleichung 2.5 die ortsabhängige Leistungsdichte  $\Phi(x)$  im Material durch Gleichung

$$\Phi = -I_0 A \alpha (1 - R) e^{-\alpha x} \quad (2.11)$$

bestimmt werden [7].

### 2.1.2. Absorption von Laserlicht in Halbleitern

Bis hierher wurde von einer hohen freien Elektronendichte, wie sie in Metallen vorkommt, ausgegangen. Für Materialien mit einer geringen freien Elektronendichte wie Halbleiter (vgl. Kapitel 2.3.1) und Isolatoren muss das Modell der Absorption erweitert werden. Dazu wird im folgenden das sogenannte Bändermodell benötigt, dass in Kapitel 2.3 erläutert wird.

Die Absorption in einem Halbleiter erfolgt hauptsächlich mittels optischer Anregung von Ladungsträgern [7]:

- Übertragung von Energie auf einen freien Ladungsträger, sodass dieser innerhalb eines Bandes auf ein höheres Energieniveau gehoben wird. Dies wird als freier Ladungsträgerabsorption bzw. Intrabandübergang bezeichnet [7].
- Für Photonenenergien größer oder gleich der Bandlücke des bestrahlten Halbleiters erfolgt die Absorption zusätzlich indem ein Ladungsträger über die Bandlücke hinweg auf ein höheres energetisches Niveau gehoben wird (Auch Interbandübergang oder engl. Band to Band Transition genannt) [7].

Beim Interbandübergang muss zwischen direkten und indirekten Halbleitern unterschieden werden. Die Unterscheidung der beiden Halbleitertypen kann mittels des Bänderdia-

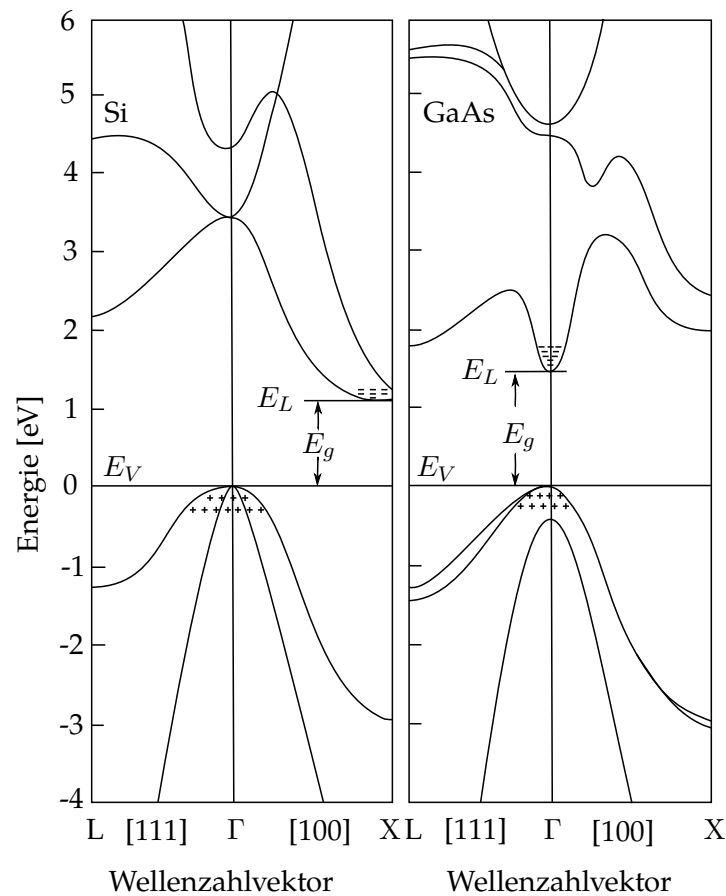


Abbildung 2.2.: Bänderdiagramm eines indirekten Halbleiters (Silizium) und eines direkten Halbleiters (Galliumarsenid). Bei einem direkten Halbleiter befindet sich das Maximum im Valenzband auf demselben Wellenzahlvektor  $k$  wie das Minimum des Leitungsbandes. Bei einem indirekten Halbleiter ist dies nicht der Fall (nach [173]).

grammes verdeutlicht werden. Im Bänderdiagramm wird die Energie  $E$  über den Wellenzahlvektor  $k$  aufgetragen. Abbildung 2.2 zeigt die Bänderdiagramme von Silizium (Si) und Galliumarsenid (GaAs) als Beispiel für einen indirekten und einen direkten Halbleiter. Bei einem indirekten Halbleiter liegt das Maximum des Valenzbandes nicht auf demselben Wellenzahlvektor wie das Minimum des Leitungsbandes. Bei einem direkten Halbleiter liegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes auf demselben Wellenzahlvektor  $k$ . In einem direkten Halbleiter ist daher ein direkter optischer Übergang möglich. In einem indirekten Halbleiter ist in der Regel für einen Übergang vom Valenzband ins Leitungsband zu dem benötigten Photon ein zusätzlicher Impuls durch ein Phonon nötig um die Impulserhaltung zu gewährleisten [114]. Nur im Falle von sehr hohen Photonenenergien kann die erheblich größere Energielücke auf dem gleichen Wellenvektor  $k$  überwunden werden, und es kommt zu einem direkten Übergang.

Für Photonen mit der Energie  $E_{Photon} \geq E_g$  können auf Grund der optischen Anregung von Ladungsträgern auch in Halbleitern Absorptionskoeffizienten erreicht werden wie sie sonst nur von Metallen bekannt sind [146].

Da in dieser Arbeit ein gepulster UV-Laser mit einer Pulsdauer von 6,2 ns verwendet wird, wird davon ausgegangen, dass die Photonenenergie und Intensität hinreichend groß ist, so dass eine Absorption auf Basis der Interbandabsorption und der Intrabandabsorption auftreten kann [59].

Die dabei generierte Anzahl von freien Ladungsträgern kann mittels der Generationsrate  $G_a$  beschrieben werden [7]:

$$G_a = \frac{IA_w}{E_{ph}}, \quad (2.12)$$

wobei  $A_w$  den Wirkungsquerschnitt der Absorption und  $E_{ph}$  die Energie der Photonen beschreibt. Die Relaxation von Ladungsträgern kann vereinfacht als Kollisionen der Ladungsträger mit dem Atomgitter und der Rekombination von Ladungsträgern beschrieben werden [7]. Die Gitterkollisionsrate und die Rekombinationsrate, die den Grad des Verlustes beschreiben, sind als

$$G_k = \frac{1}{\tau_G} \quad (2.13)$$

und

$$G_R = \frac{1}{\tau_R} \quad (2.14)$$

definiert [7]. Wobei  $\tau_G$  die und  $\tau_R$  die mittlere Gitterkollisionszeit und die mittlere Rekombinationszeit angeben.

In dem hier betrachteten Fall trägt auf Grund der sehr hohen Konzentrationen angeregter freier Ladungsträger hauptsächlich die Auger-Rekombination in Halbleitern zum Verlust freier Ladungsträger durch Rekombination bei [6], daher wird auf andere Verlustmechanismen hier nicht weiter eingegangen. Bei der Auger-Rekombination [140] handelt es sich um eine strahlungslose Rekombination eines Elektronenlochpaares; die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird an ein anderes Teilchen (Elektron oder Loch) übertragen. Dieses Teilchen thermalisiert unter Abgabe eines Phonons an die Bandkante [140], was zu einer Erwärmung des Absorbers führt.

Unter der Bedingung  $G_a > G_k > G_R$ , wie sie typischerweise bei der Verwendung eines ge-

pulsten Lasers gilt, wird mittels optischer Absorption eine sehr hohe Ladungsträgerdichte  $N_a$  von Ladungsträgerpaaren generiert [7]. Ab einer Ladungsträgerkonzentration von  $N_a > 10^{18}$  übersteigt die Anzahl der Kollisionen der Teilchen untereinander die Anzahl der Stöße mit dem Atomgitter. Dies führt dazu, dass sich die Ladungsträger kollektiv verhalten, wie es z.B. typischerweise in einem Plasma vorkommt [195] [194]. Daher wird von der Erzeugung eines (Ladungsträger) Plasmas gesprochen. Dieses Plasma bildet sich für Elektronen weit oben im Leitungsband und für Löcher tief unten im Valenzband aus [179].

Das so erzeugte Plasma weist auf Grund der hohen kinetischen Energie der Ladungsträger eine höhere Temperatur als die Temperatur des Atomgitters auf [195] [194]. Daher werden die in dem Plasma enthaltenen Ladungsträger auch als heiße Ladungsträger bezeichnet [68]. Diese heißen Ladungsträger geben durch Kollisionen mit dem Atomgitter und Auger-Rekombination ihre Energie an das Atomgitter ab. Dies führt zu einer drastischen Erhöhung der Temperatur des Halbleitermaterials und einer Abkühlung des Plasmas, bis sich beide Temperaturen aneinander angeglichen haben [6]. Der Prozess der Angleichung der Temperaturen des Plasmas und des Atomgitters ist abgeschlossen, bevor das Plasma durch Ladungsträgerrekombination in ein thermisches Gleichgewicht zurückkehrt [68].

Abbildung 2.3 zeigt nochmals zusammenfassend schematisch die drei wichtigsten Prozesse der Absorption in Halbleitern: Die Interbandabsorption, die freie Ladungsträgerabsorption und die Auger-Rekombination zur Anregung freier Elektronen. Zudem sind die Zeitkonstanten für die Elektron-Elektron-Kollision, die Elektron-Atomgitter-Kollision sowie die Auger-Rekombination eingezeichnet.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Prozesse bilden die Grundlage zum Verständnis dieser Arbeit. Für ein weitergehendes Verständnis dieser Prozesse wird auf die Fachliteratur verwiesen [68] [7] [6].

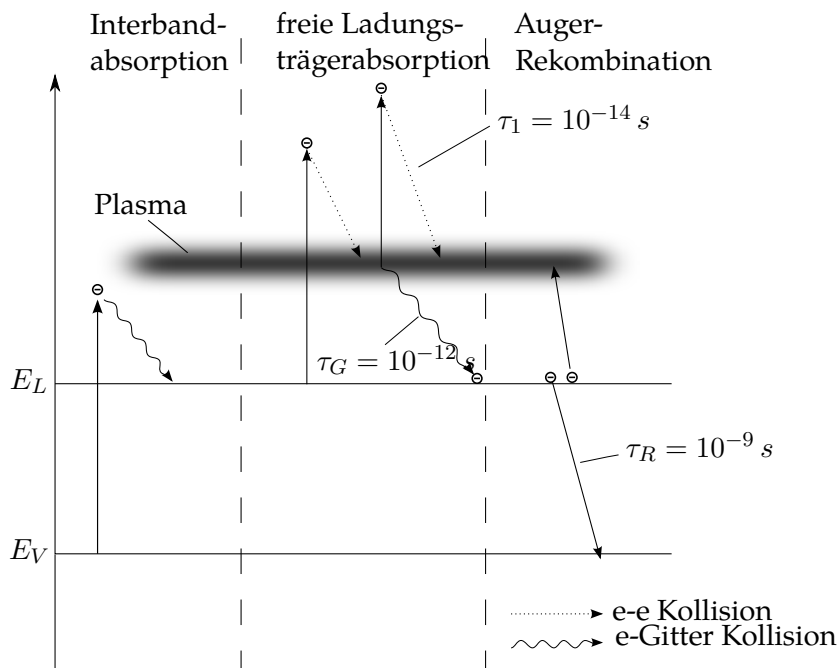


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Elektronenenergien in einem Laserbeleuchteten Halbleiter. Gezeigt werden die Interbandabsorption, die freie Ladungsträgerabsorption sowie die Auger-Rekombination und die dazugehörigen Relaxationszeiten [7].

### 2.1.3. Laserbearbeitung

In diesem Abschnitt wird näher auf die technischen Anwendungsmöglichkeiten der Interaktion von elektromagnetischer Strahlung und Materie eingegangen. Wie in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 dargestellt, kommt es bei der Interaktion von optischer Strahlung und Halbleitern zu einer Energieübertragung auf das Atomgitter des Halbleiters. Daher wird seit 1977 die Möglichkeit untersucht, Laserbearbeitung zum Ausheilen von Gitterfehlern in Silizium zu nutzen [133]. Es konnte gezeigt werden, dass mittels Laserbearbeitung Strahlenschäden, die während der Ionenimplantation von Silizium entstanden sind, effektiv ausgeheilt werden können [53] [121] [122]. Dabei sind besonders zwei Eigenschaften der Laserbearbeitung im Vergleich zum klassischen thermischen Ausheilen von besonderem Interesse:

Erstens ist es mit einem geeignet gewählten Laser (vgl. Kapitel 2.1.4) möglich Wärme nur sehr lokal auf eine Probe einzubringen [20], dies ermöglicht die Nutzung von Substraten die nur ein geringes Temperaturbudget aufweisen [60] [160] [67]. Und zweitens erfolgt die Ausheilung innerhalb weniger Sekundenbruchteile während der Prozess beim klassischen Ausheilen in einem Ofen einige Minuten oder sogar Stunden dauern kann [197].

Der bestrahlte Halbleiter kann in Abhängigkeit der gewählten Energiedichte lokal erwärmt oder zum Schmelzen gebracht werden. Die Energiedichte, bei der der Halbleiter anfängt zu schmelzen, wird als  $E_{th}$  bezeichnet. Sie hängt von verschiedenen Parametern wie dem Schmelzpunkt des Materials  $T_m$ , der vorliegenden Phase, der Wellenlänge des Lasers  $\lambda$ , der Pulsdauer  $t_{Puls}$  des verwendeten Lasers und der Materialtemperatur  $T$  ab [53]. Da im Rahmen dieser Arbeit Silizium laserbearbeitet wird, wird im Folgenden beispielhaft die Laserbearbeitung von Silizium betrachtet.

Nachdem Lambert-Beerschen Gesetz (vgl. Kapitel 2.1.1) beträgt die Eindringtiefe auf Grund des Absorptionskoeffizienten von  $1,81 \cdot 10^8 \frac{1}{m}$  [4] bei Laserstrahlung der Wellenlänge von 248 nm nur 5,52 nm. Daher ist die Erwärmung zunächst auf ein oberflächennahes Volumen begrenzt. Bei anhaltender Bestrahlung mit Energiedichten größer oder gleich  $E_{th}$  kommt es zu einer weiteren Erwärmung der obersten Schicht und schließlich bei Überschreitung der Schmelztemperatur  $T_m$  zu einem Aufschmelzen [59]. Von der Oberfläche aus wird die thermische Energie mittels Wärmediffusion an das angrenzende Material weitergegeben. Abbildung 2.4 zeigt ein typisches Temperaturprofil von laserbestrahltem Silizium. Mit zunehmender Laserenergiedichte und Pulsdauer nehmen die Temperatur, Schmelzdauer und Schmelztiefe  $l_m$  der obersten Schichten weiter zu. Die maximale Temperatur und damit auch die Schmelztiefe, wird bei konstanter Energiedichte durch den Energieverlust an der Oberfläche begrenzt [7]. Die wichtigsten Verlustmechanismen sind die konvektive Kühlung durch Gase an der Oberfläche sowie Strahlungsverluste. Die Schmelztiefe kann bei Laserstrahlung im UV-Bereich durch die sehr geringe Absorptionstiefe von nur einigen Nanometern durchaus größer sein als die Absorptionslänge des Laserlichtes [120].

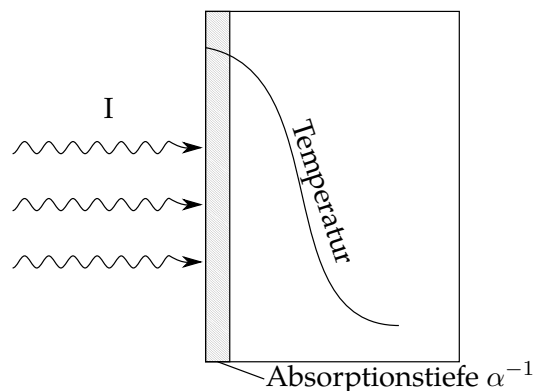


Abbildung 2.4.: Temperaturprofil von laserbestrahltem Silizium. Die Laserstrahlung der Intensität  $I$  wird an der Oberfläche absorbiert und breitet sich von dort mittels Wärmediffusion exponentiell aus (nach [189]).

Nach dem Ende des Laserpulses sorgt die Wärmediffusion dafür, dass die Schmelze aus-



kühlt und die Schmelztemperatur unterschritten wird. Ist das Silizium während der Laserbearbeitung nicht vollständig aufgeschmolzen worden, so kommt es am Interface zwischen der flüssigen und festen Siliziumphase zu kristallinem Wachstum. Der nicht aufgeschmolzene Anteil übernimmt die Funktion eines Impfkristalls und gibt somit die Kristallorientierung der rekristallisierten Schmelze vor [158]. Ist die Impfschicht polykristallin, so übernimmt die rekristallisierte Schmelze die jeweils lokale Orientierung, sodass auch der neuentstandene Kristall polykristallin ist. Je hochwertiger die Güte der nicht aufgeschmolzenen Schicht ist, desto weniger Kristalldefekte werden in den neuen Kristall hineinwachsen [158].

Ist die Siliziumschicht während der Laserbearbeitung vollständig aufgeschmolzen worden, so wie es bei der Kristallisierung von Siliziumdünnschichten auf Glas oder Polymersubstraten häufig der Fall ist [90], müssen sich erst Nukleationskeime aus der Schmelze bilden, um die Kristallisation zu beginnen. Diese entstehen, wenn die Temperatur der Schmelze durch Abkühlen unterhalb der Schmelztemperatur liegt [79]. Dabei setzt die Unterkühlung einer Schmelze eine Energiebarriere zwischen der Schmelze und der Kristallisation voraus. Wird diese Energiebarriere durch Fluktuationen in der Schmelze überwunden, kommt es zur Bildung von Atomclustern [128]. Die Stabilität eines solchen Clusters hängt von dessen freier Bindungsenergie ab [95].

Die freie Bindungsenergie  $E_{Cluster}$  eines solchen Clusters setzt sich aus zwei Komponenten zusammen:

- Die Oberflächenenergie  $\gamma$  die benötigt wird, um eine Grenzfläche zwischen dem Cluster und der Schmelze aufzubauen, und
- Die Kristallisationsenthalpie  $G_{Ke}$ , die bei der Kristallisation frei wird.

Unter der Annahme einer kugelförmigen Nukleation kann die Bindungsenergie eines Clusters in Abhängigkeit des Clusterradiuses  $r$  wie folgt ausgedrückt werden [74]:

$$E_{Cluster} = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 G_{Ke} \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.5 sind die Gesamtclusterenergie sowie die Oberflächenenergie  $\gamma$  und die Kristallisationsenthalpie  $G_{Ke}$  aufgetragen. Erreicht der Cluster nicht die kritische Größe  $r^*$ , so ist es für das System energetisch günstiger, den Radius zu verkleinern, bis es zerfällt; überschreitet es den kritischen Radius, so ist es energetisch günstiger, weiter anzuwachsen. Das Wachstum endet erst, wenn die Kristallisationsfront auf eine andere Kristallisationsfront trifft oder das Gesamte flüssiges Silizium kristallisiert ist.

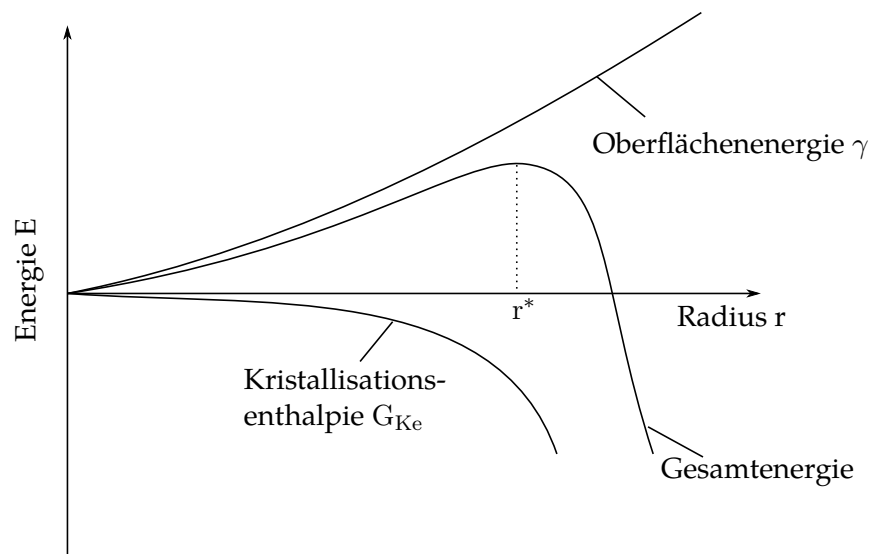


Abbildung 2.5.: Gesamtenergie eines Nukleationsclusters. Wird der kritischen Radius  $r^*$  nicht erreicht so ist ein Zerfall des Nukleus energetisch günstiger als ein weiteres Anwachsen. Zusätzlich sind die Oberflächenenergie  $\gamma$  und die Kristallisationsenthalpie  $G_{Ke}$  aufgetragen (nach [148] und [95]).

Die Größe der einzelnen Kristalle hängt somit von der Anzahl der stabilen Cluster in der Schmelze ab, was wiederum vom Grad der Unterkühlung abhängt. Bei einer geringen Anzahl von Clustern ist die Strecke, die die Kristallisationsfront zurücklegt, bis sie auf die Kristallisationsfront des benachbarten Clusters trifft, viel größer als bei einer hohen Anzahl von stabilen Clustern. Eine geringe Unterkühlung der Schmelze, die zur Bildung von nur wenigen stabilen Clustern in der Schmelze führt, resultiert somit in der Bildung von Polysilizium mit großer Korngröße [32]. Da die elektrischen Eigenschaften, wie z.B. die Elektronenbeweglichkeit von Polysilizium zu einem Großteil von dessen Korngröße abhängen, wird für die Anwendung in der Photovoltaik oder der Schaltungstechnik Polysilizium in großen Korngrößen bevorzugt [75] [19] [105].

#### 2.1.4. Excimerlaser

Da die Laserbearbeitung von Nanopartikelschichten in dieser Arbeit mittels eines Excimerlasers ausgeführt wird, sollen in diesem Kapitel die Grundlagen und Eigenschaften des Excimerlasers besprochen werden.

Excimerlaser verfügen über eine kurze Wellenlänge im UV-Bereich (126 nm bis 380 nm) und eine hohe Pulsenergie ( $\sim 10\text{kJ}$ ) [14]. Sie werden verbreitet in der Industrie eingesetzt z.B.

in der Mikrostrukturierung von Halbleitern und Keramiken oder als Laserskalpell in der Medizin [14].

Der Name Excimer ist abgeleitet vom englischen *Excited Dimer*, einer Klasse von zweiatomigen Molekülen die nur im angeregten Zustand kurzfristig existieren können. Für die heute verwendeten Excimerlaser trifft diese Herkunft nicht mehr zu, da diese auf der Basis von angeregten Komplexmolekülen (engl. excited complexes) arbeiten. Diese Komplexmoleküle setzen sich aus den Edelgasen Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe) und den Halogenen Flour (F) und Chlor (Cl) zusammen. Dabei sind Argonfluorid (ArF), Kryptonfluorid (KrF), Xenonfluorid (XeF) und Xenonchlorid (XeCl) die am häufigsten verwendeten Gasgemische [14]. Die Funktionsweise des KrF-Excimerlaser ist Anhang A.1 näher beschrieben.

Abbildung 2.6 zeigt das Emissionsspektrum eines KrF\*-Excimerlasers. Die Peaks bei 248 nm und 275 nm stammen vom  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$  und  $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$  Übergang. Der Peak bei 400 nm kann dem dreiatomigen Molekül Kr<sub>2</sub>F zugeordnet werden, dass, wenn auch mit einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit, während des Prozesses erzeugt wird [54]. Mit Hilfe eines Filters wird der Peak bei 248 nm herausgefiltert, so dass ein monochromatischer Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 248 nm entsteht.

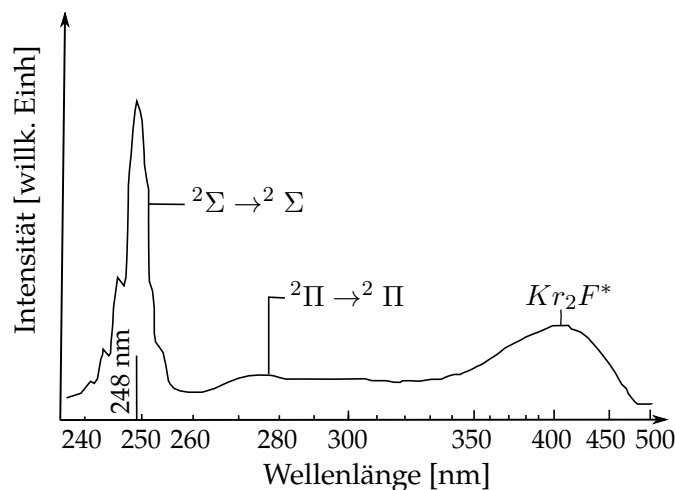


Abbildung 2.6.: Emissionsspektrum eines KrF\* Excimerlasers (nach [54]). Zusätzlich sind die unterschiedlichen Übergänge eingezeichnet.

Aus der Konstruktion des Excimerlasers ergeben sich spezielle optische Eigenschaften und Beschränkungen. In Excimerlasern kommen hauptsächlich rechteckige Spiegel zum Einsatz, daher weist das Strahlprofil nach Verlassen der Laserkammer typischerweise eine gaußförmige Intensitätsverteilung und eine Querschnittsfläche von 1 cm mal 2 cm auf. Durch den Aufbau mittels eines Spiegels gibt es keine mehrfachen Resonator-Durchläufe; daher wird für die Emission keine longitudinale Mode bevorzugt und es bilden sich zwi-

schen  $10^5$  und  $10^7$  Moden aus. Deshalb weist die Strahlung eine hohe Strahldivergenz von einigen Millirad, eine Kohärenzlänge von ungefähr 100 Mikrometern sowie eine relativ große Strahlbreite von einigen Nanometern auf. Auf Grund der geringen Kohärenzlänge weist die Intensität eine vernachlässigbar kleine Interferenz auf, was dazu führt, dass der Strahl sehr gut homogenisierbar ist.

Abbildung 2.7 zeigt den typischen zeitlichen Verlauf eines KrF-Excimerlaserpulses. Die schwarzen Kästchen zeigen die aufgenommenen Messdaten, die rote Kurve einen Log-normal-verteilten Fit an die Messdaten. Bei einem Excimerlaser ist die Energie jedes einzelnen Pulses jedoch nicht konstant, da die Konzentration der angeregten Moleküle von Puls zu Puls schwankt. Die Puls-zu-Puls-Stabilität (PTPS - Pulse To Pulse Stability), die die Stabilität der Intensität zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen beschreibt, beträgt einige Prozent [14]. Wird ein Punkt jedoch mehrfach von Laserpulsen getroffen, wie es in dieser Arbeit der Fall ist (vgl. Kapitel 5), so stellt sich eine mittlere Pulsintensität ein, so dass die Puls-zu-Puls-Stabilität vernachlässigt werden kann.

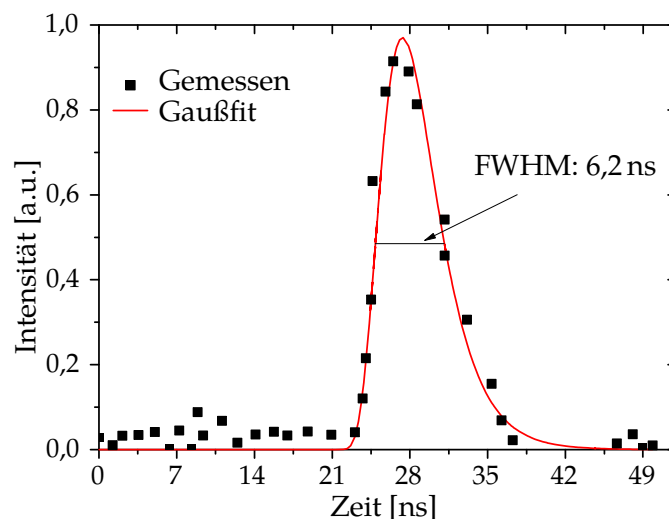


Abbildung 2.7.: Typischer zeitlicher Verlauf eines Excimerlasers. Die Intensität zeigt eine Gauß-Verteilung und weist eine Halbwertbreite von 6,2 ns auf [Gemessen und zu Verfügung gestellt von ATL Lasertechnik GmbH, 42929 Wermelskirchen, Deutschland].

## 2.2. Benetzung einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit

Da das Silizium nach dem Aufschmelzen im flüssigen Zustand auf der Substratoberfläche vorliegt, wird im Folgenden das schichtbildende Verhalten einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche, dem sogenannten Benetzungsverhalten, näher betrachtet. Wie in Abbil-

dung 2.8 dargestellt, lassen sich drei Fälle, in Abhängigkeit des Kontaktwinkels  $\theta$ , der sich im Gleichgewichtszustand zwischen der Flüssigkeit und Substrat ausbildet, unterscheiden:

- $\theta > 90^\circ$ . Keine Benetzung. Die Flüssigkeit zieht sich zu einem annähernd kugelförmigen Tropfen zusammen (vgl. Abbildung 2.8 a)).
- $\theta < 90^\circ$ . Teilweise Benetzung. Es bildet sich ein Tropfen mit endlichem Kontaktwinkel (vgl. Abbildung 2.8 b)).
- $\theta = 0^\circ$ . Vollständige Benetzung. Es bildet sich ein dünner, ausgedehnter Film (vgl. Abbildung 2.8 c)).

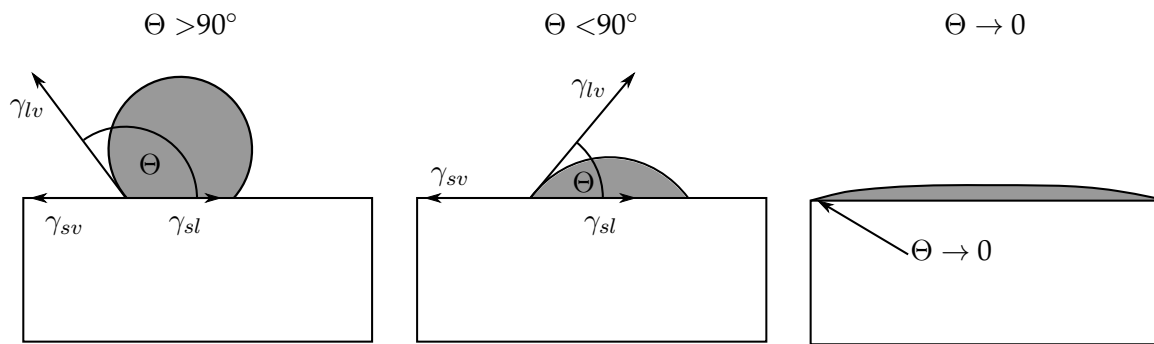


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln  $\theta$ . a) zeigt ein Entnetzen bei  $\theta > 90^\circ$ . b) zeigt eine partielle Benetzung der Oberfläche bei  $\theta < 90^\circ$ . c) stellt den Fall vollständiger Benetzung bei einem Kontaktwinkel  $\Theta \rightarrow 0$  dar.

Der Kontaktwinkel  $\theta$  kann im Gleichgewichtszustand auf einer homogenen Oberfläche durch die Youngsche Gleichung beschrieben werden [196]:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cdot \cos \Theta = 0, \quad (2.16)$$

wobei  $\gamma$  die freien Energien pro Einheitsfläche an den Grenzen Festkörper/Gas (sv), Festkörper/Flüssigkeit (sl) und Flüssigkeit/Gas (lv) darstellt.

Mit Hilfe des Gesetzes von Cassie kann ein effektiver Kontaktwinkel  $\Theta_{eff}$  eines Tropfens auf einer inhomogenen Oberfläche bestehend aus zwei Materialien (vgl. Abbildung 2.9) beschrieben werden [34]:

$$\Theta_{eff} = \arccos(f_1 \cos(\Theta_1) + f_2 \cos(\Theta_2)) \quad (2.17)$$

Hierbei sind  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  die Kontaktwinkel, die entstehen würden, wenn die Flüssigkeit auf einer homogenen Oberfläche aus Material 1 oder 2 gegeben würden. Die Faktoren  $f_1$  und  $f_2$  geben jeweils den prozentualen Flächenanteil des jeweiligen Materials an der Oberfläche an.

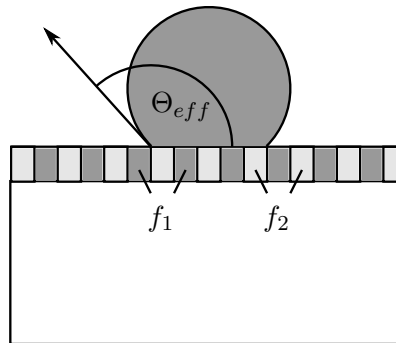


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche aus zwei Materialien mit dem Oberflächenanteil  $f_1$  und  $f_2$ .

## 2.3. Morphologische und elektrische Eigenschaften von Silizium

Da in dieser Arbeit ausschließlich Silizium laserbearbeitet wird, wird in diesem Kapitel näher auf die morphologischen und elektrischen Eigenschaften von Silizium eingegangen

### 2.3.1. Kristallines Silizium

Silizium gehört zu der Gruppe der Elementhalbleiter. Elementhalbleiter besitzen vier Elektronen auf der äußersten Atomschale, die als Valenzelektronen bezeichnet werden. Diese vier Valenzelektronen ermöglichen, dass sich zwei oder mehr Siliziumatome miteinander verbinden, indem jeweils ein Valenzelektron eine kovalente Bindung mit einem Valenzelektron eines benachbarten Atoms eingeht. Gehen alle vier Valenzelektronen aller Atome eine kovalente Bindung ein, so kommt es zu einer regelmäßigen und symmetrischen tetraedrischen Anordnung der Atome (vgl. Abbildung 2.11 a). Die Abstände zwischen zwei Atomen sind dabei immer gleich groß, und der Winkel zwischen allen Bindungen beträgt  $109,5^\circ$  [175]. Diese Anordnung wird auch kristallartig genannt [156]. Auf eine mögliche ungeordnete Anordnung der Atome der sogenannten amorphen Form wird in Kapitel 2.3.2 näher eingegangen.

Auf Grund dieser Symmetrie können die Eigenschaften von kristallinen Halbleitern an

Hand des sogenannten Bändermodells erklärt werden. Zwei identische, weit entfernte Atome weisen das selbe Energieniveau auf. Verringert sich jedoch ihr Abstand, so wird das ursprüngliche Energieniveau auf Grund des Pauli-Prinzips in zwei leicht unterschiedliche Niveaus aufgespalten. Stehen in einem Kristall  $n$  Atome dicht beieinander, spaltet sich das Energieniveau in  $n$  Energiezustände mit unterschiedlichen Energien auf. In einem Halbleiter ist  $n$  sehr groß (ca.  $10^{22}$ ), so dass jedes Energieniveau in eine sehr große Anzahl dicht beieinanderliegender Niveaus aufgespalten wird. Diese Aufspaltung wird als Band bezeichnet. Die Energieniveaus in einem Band liegen so dicht zusammen, dass sie als Kontinuum anzusehen sind [177]. Das Bänderdiagramm einer Einheitszelle von Silizium und Galliumarsenid ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

In Silizium tragen zwei Bänder zur Leitfähigkeit bei, das Valenzband und das Leitungsband. Das Valenzband ist von den Valenzelektronen besetzt und liegt energetisch unterhalb des Leitungsbandes. Das energetisch niedrigste Band, in dem beim absoluten Temperaturnullpunkt ( $T=0$  K) noch unbesetzte Zustände vorhanden sind, wird als Leitungsband bezeichnet. Zwischen den beiden Bändern befindet sich bei Halbleitern im Gegensatz zu Metallen eine Energielücke (auch Bandlücke genannt) vgl. Abbildung 2.10. Innerhalb dieser Energielücke können keine Zustände besetzt werden. Die Größe dieser Bandlücke bestimmt die grundlegenden elektrischen Charakteristika eines Materials. Von einem Halbleiter wird gesprochen falls die Bandlücke kleiner als 3 eV, von einem Isolator falls die Bandlücke mehr als 3 eV beträgt. In Silizium beträgt die Bandlücke 1,12 eV [96] wodurch Elektronen durch zugeführte Energie (z.B. Wärmeenergie oder Strahlung) vom Valenz- in das Leitungsband wechseln können (vgl. Abbildung 2.10) [110]. Durch das Wechseln in das Leitungsband entstehen freie Ladungsträger, die zu einer Leitfähigkeit des Materials führen [156] [145].

Eine weitere Möglichkeit zusätzliche freie Ladungsträger im Leitungsband zu generieren ist das sogenannte Dotieren. Dabei werden dem Silizium Elemente aus der III. oder V. Hauptgruppe zugegeben. Wird Silizium mit einem Stoff aus der V. Hauptgruppe, wie zum Beispiel Phosphor, dotiert, so ersetzen Fremdatome mit fünf Valenzelektronen einige Gitterplätze innerhalb des Kristallgitters. Vier dieser fünf Valenzelektronen gehen kovalente Bindungen mit den vier benachbarten Siliziumatomen ein [145]. Das fünfte Elektron wird nur schwach gebunden, sodass im Fall von Phosphor innerhalb der Bandlücke, 45 meV [140] unterhalb des Leitungsbandes, ein zusätzliches Energieniveau entsteht. Elektronen aus diesem Energieniveau können bereits bei Raumtemperatur vollständig thermisch in das Leitungsband angeregt werden, sodass die Leitfähigkeit des Halbleiters zunimmt. Ein so dotierter Halbleiter wird als n-Halbleiter bezeichnet. Wird Silizium mit einem Element aus der III. Hauptgruppe dotiert (z.B. Bor), so entsteht im Falle einer Dotierung mittels Bor ein zusätzliches Energieniveau 45 meV [140] oberhalb des Valenzbandes, welches

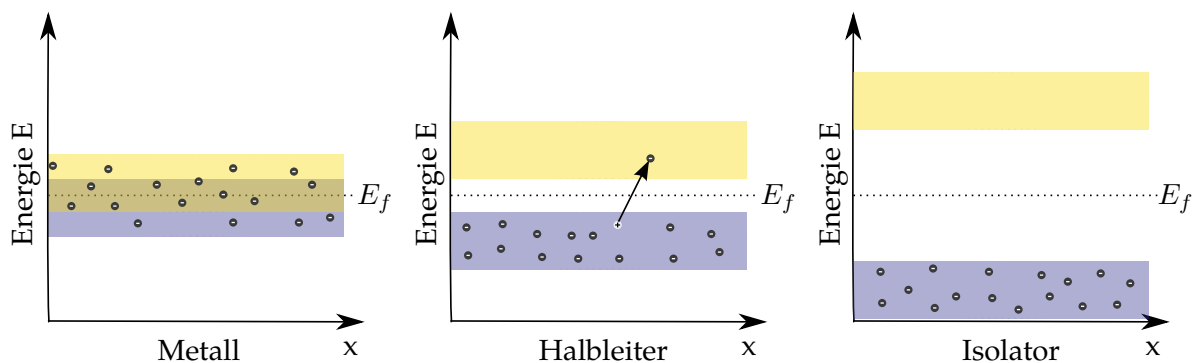


Abbildung 2.10.: Bändermodell von a) Leitern, b) Halbleitern und c) Isolatoren. Das Leitungsband ist hellgrau dargestellt, das Valenzband dunkelgrau.  $E_F$  stellt die Lage der Fermi-Energie im absoluten Temperaturnullpunkt ( $T=0\text{ K}$ ) dar. In Metallen und Halbleitern können Elektronen vom Leitungsband ins Valenzband wechseln, wodurch eine elektrische Leitfähigkeit hergestellt wird (nach [110]).

Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen kann, wenn diese angeregt werden. Die im Valenzband entstehenden Löcher verhalten sich wie positive Ladungsträger und ermöglichen einen Stromfluss. Der so dotierte Halbleiter wird als p-Halbleiter bezeichnet [177] [145].

### 2.3.2. Amorphe Halbleiter

In Kapitel 2.3.1 wird davon ausgegangen, dass alle Valenzelektronen jedes Atoms im Halbleiter eine Bindung eingehen, sodass eine regelmäßige tetraedrische Struktur mit hoher Fernordnung entsteht. Erstarrt eine Schmelze aus Halbleitermaterial sehr schnell oder wächst bei sehr niedrigen Temperaturen, so kann sich die beschriebene kristalline Gleichgewichtsform nicht ausbilden [87]. In diesem Fall entsteht eine als amorph bezeichnete Struktur. In einem amorphen Halbleiter können nicht alle Valenzelektronen eine Bindung mit einem benachbarten Valenzelektron eingehen. Um trotzdem möglichst viele Bindungen abzusättigen; weicht das System von den konstanten Bindungsabständen und Bindungswinkeln ab. Das System weist daher keine Translationssymmetrie mehr auf (vgl. Abbildung 2.11 b)) [87]. Auf Grund dieses Symmetrieverlustes kommt es in amorphen Silizium zu einer exponentiellen Aufweitung der Zustandsdichte  $N_Z$  in die Bandlücke hinein [87]. Die Zustandsdichteverteilung innerhalb eines amorphen Halbleiter mit und ohne Berücksichtigung der Zustandsdichteaufweitung ist in Abbildung 2.12 dargestellt.



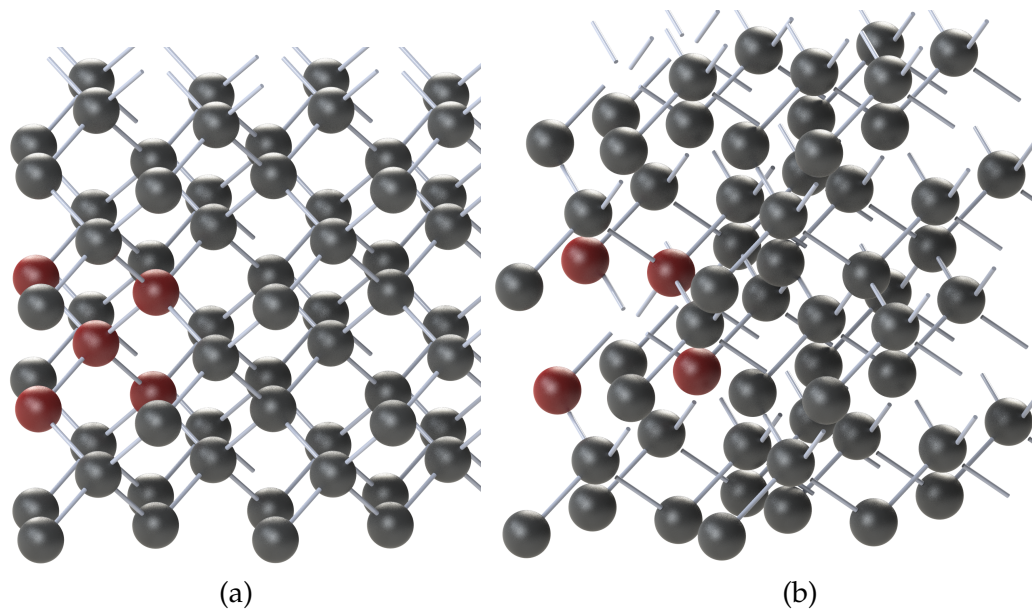


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der Atomstruktur von kristallinen (a) nach [175]) und amorphen nach [169]) (b) Halbleitern am Beispiel von Silizium. Die roten Atome in (a) kennzeichnen ein Siliziumatom mit vier Bindungsatomen, in b) sind die vier Bindungsatome mit vier Dangling Bonds um eine Siliziumatomfehlstelle hervorgehoben.

Zudem kommt es dazu, dass einige Valenzelektronen keine Bindung eingehen und als freie Bindung vorliegen. Diese freie Bindung beinhaltet jeweils ein Elektron und wird im englischen als Dangling Bond bezeichnet. Die Energie eines solchen Dangling Bonds liegt in der Mitte der Bandlücke. Jeder Dangling Bond erzeugt also ein Energieniveau innerhalb der Bandlücke und beeinflusst so die Bandstruktur des Halbleiters. In der Praxis wird die Anzahl der Defekte in einer sogenannten Defekt-Zustandsdichte  $N_{Def}$ , die der Konzentration der Dangling Bonds entspricht, angegeben. Aus der im Vergleich zu kristallinen Silizium veränderten Bandstruktur, folgen die im Vergleich zu kristallinen Halbleitern veränderten elektrischen und optischen Eigenschaften. Die Lage innerhalb der Bandstruktur und der Einfluss der Defektzustandsdichte sind in Abbildung 2.12 skizziert [117].

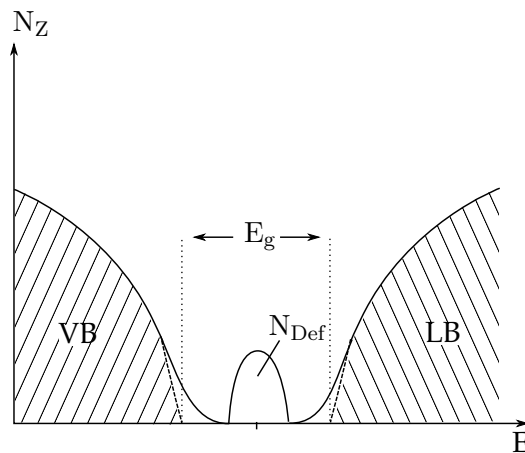


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Zustandsdichte  $N_Z$  in Abhängigkeit der Energie  $E$  mit und ohne (gestrichelt) Zustandsdichteaufweitung in amorphem Silizium. Zusätzlich ist die Defektzustandsdichte  $N_{Def}$  der Dangling-Bonds aufgetragen (nach [117]).

Wird amorphem Silizium atomarer Wasserstoff (H) beigelegt, gehen ein großer Teil der Dangling Bonds Verbindungen mit Wasserstoffatomen ein. Durch die so erzeugte Passivierung der Dangling Bonds wird die Defektzustandsdichte  $N_{Def}$  um einige Größenordnungen auf  $N_{Def} \approx 10^{15}$  reduziert. Diese Reduzierung führt zu einer ausreichend großen Veränderung der elektrischen und optischen Eigenschaften, um amorphes Silizium zur Fertigung von Solarzellen und elektrischen Schaltungen zu nutzen [1] [190] [92].

Da die Bindung zwischen Wasserstoffatomen und den Siliziumatomen jedoch schwach ist, kann diese Bindung durch Aufwendung geringer Energien z.B. durch thermische Energie, elektrische Ströme oder Licht aufgebrochen werden. Die so gelösten Wasserstoffatome diffundieren innerhalb des Materials oder verlassen dieses mittels Effusion. Dies führt zu einer Degradation der Schichten, was wiederum zu einer Verschlechterung der elektrischen und optischen Eigenschaften der daraus gefertigten Solarzellen und Schaltungen führt [46] [165] [166].

## 2.4. Perkolation in Mischsystemen aus einem elektrischen Leiter und einem Isolator

Während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln kommt es zur teilweisen Entzerrung der flüssigen Schichten. Die Leitfähigkeit einer solchen Schicht kann mit Hilfe der Perkolationstheorie näher beschrieben werden und wird daher näher in diesem Abschnitt

erläutert.

Die Perkolationstheorie beschreibt die zufällige Generierung zusammenhängender Flächen (auch Cluster genannt) auf festen Gittern [94]. Gitterpunkte werden dabei mit einer festen Besetzungswahrscheinlichkeit  $w$  besetzt, wie in Abbildung 2.13 gezeigt. Mit steigender Besetzungswahrscheinlichkeit nimmt die Größe der zufällig erzeugten Cluster immer weiter zu, wie in Abbildung 2.13 b) zu sehen. Überschreitet die Besetzungswahrscheinlichkeit  $w$  die sogenannte Perkolationsschwelle  $w_l$ , die je nach untersuchtem System variiert, so bildet sich mindestens ein Cluster der sich über das gesamte System erstreckt (vgl. Abbildung 2.13 c)) [94].

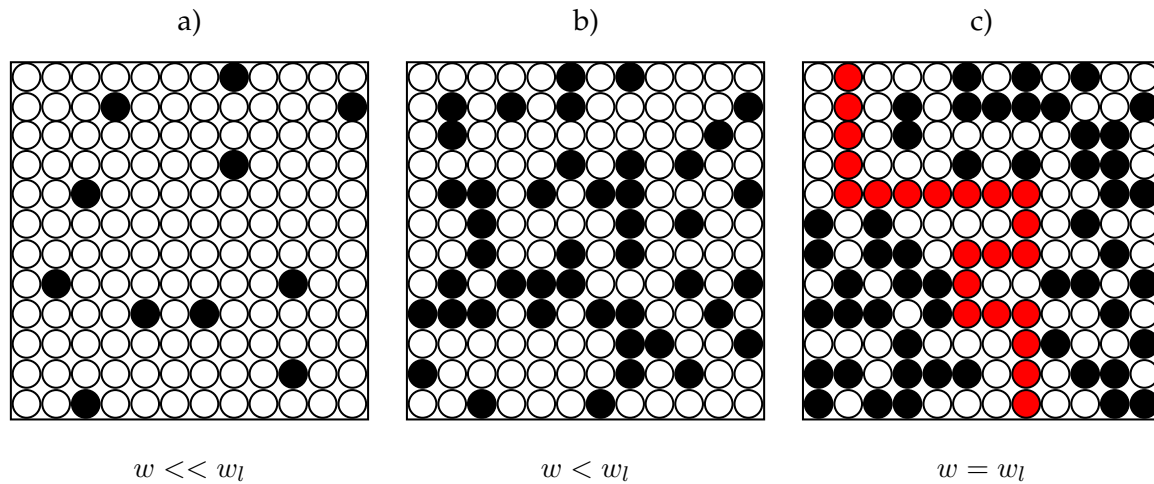


Abbildung 2.13.: Schematische Skizze der Ausbildung eines Clusters am Beispiel leitender Kugeln. a) die Besetzungswahrscheinlichkeit  $w$  liegt weit unter der Perkolationsschwelle  $w_l$ . b) die Besetzungswahrscheinlichkeit  $w$  liegt nah unterhalb der Perkolationsschwelle  $w_l$ . c) die Besetzungswahrscheinlichkeit  $w$  ist gleich Perkolationsschwelle  $w_l$ .

Mit Hilfe der Perkolationstheorie kann unter anderem die Leitfähigkeit in einem System, das aus der Mischung eines leitenden und eines nichtleitenden Materials besteht, beschrieben werden. In Abbildung 2.14 ist schematisch der Widerstand eines Mischsystems in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit des elektrisch leitenden Materials zu sehen, wie es zum Beispiel Coutts et al. für ein Mischsystem zeigt [39]. Wird die Perkolationsschwelle  $w_l$ , die in diesem Fall beispielhaft bei ca.  $w_l = 0,3$  liegt, erreicht, bildet sich mindestens ein Cluster, der sich über das gesamte System erstreckt und eine elektrische Leitung zulässt, so dass der Widerstand des Gesamtsystems fast schlagartig um einige Größenordnungen abnimmt. Wird die Besetzungswahrscheinlichkeit weiter erhöht, so entstehen weitere, sich über das gesamte System ausdehnende Cluster; diese führen bei einem hoch leitfähigen Material jedoch nur noch zu einer leichten Verringerung des Gesamtwiderstands.

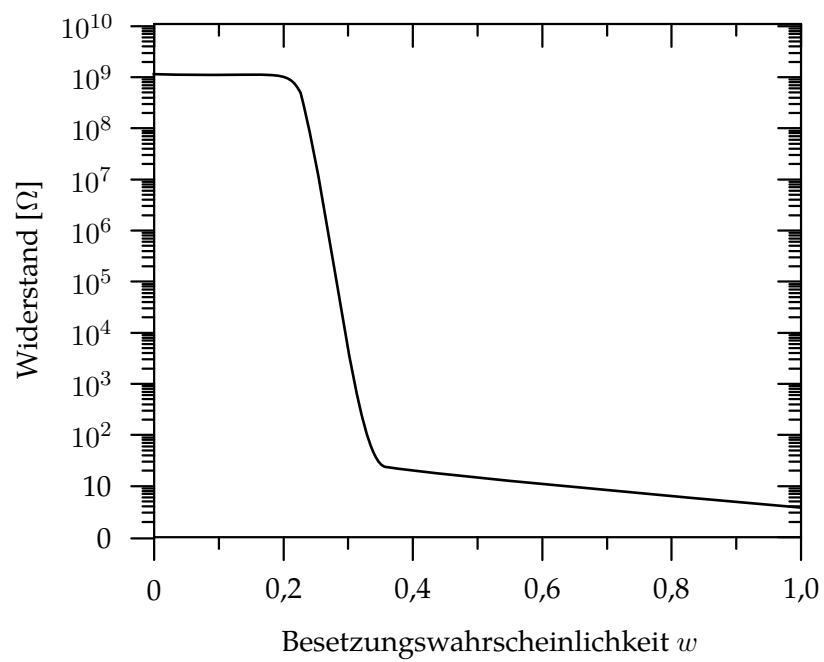


Abbildung 2.14.: Widerstand eines Mischsystems aus einem leitendem und einem nichtleitenden Material in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit für das leitende Material.

# Mess- und Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Mess- und Analysemethoden, die in dieser Arbeit verwendet werden vorgestellt.

## 3.1. Laserflash-Analyse

Die Laserflash-Analyse oder auch Laserflash-Methode wird zur Messung der Temperaturleitzahl, auch Wärmediffusivität genannt, genutzt. Mit Hilfe der Wärmediffusivität ist es möglich die Wärmeleitfähigkeit eines Materials zu bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit wird in dieser Arbeit zur Modellierung des Laserprozesses benötigt und daher experimentell bestimmt.

Bei der von Parker et al. [131] entwickelten Methode wird in einem vertikalen Aufbau eine Probe von einem kurzen, idealerweise Dirac-förmigen Laserpuls, bestrahlt. Dieser wird von der Probe absorbiert und in Wärme umgewandelt (vgl. Kapitel 2.1). Die Wärme diffundiert zur entgegengesetzten Oberfläche, wo der zeitabhängige Temperaturanstieg von einem Temperatursensor detektiert wird. Aus dem so ermittelten Temperatur-Zeit-Verlauf kann die Zeit  $t_{\frac{1}{2}}$ , die zum Erreichen der Hälfte der maximalen Probentemperatur  $\frac{t_{max}}{2}$  benötigt wird, abgelesen werden. Aus  $t_{\frac{1}{2}}$ , der Probendicke  $d_p$  und

$$\lambda_w = 0,1388 \cdot \frac{d_p^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (3.1)$$

kann die Wärmediffusivität  $\lambda_w$  der Probe berechnet werden [41]. Aus der so ermittelten Wärmediffusivität  $\lambda_w$  kann mit Gleichung 3.2 bei bekannter Dichte  $\varrho$  und Wärmekapazität  $C_p$  die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  der Probe bestimmt werden:

$$\kappa = \lambda_w \cdot C_p \cdot \varrho \quad (3.2)$$

Da  $\lambda_w$  temperaturabhängig ist, wird eine heizbare Probenkammer genutzt und so in einer Serie von Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen eine temperaturabhängige Wärmediffusivität bestimmt. Erklärungen und Erläuterungen zu diesem Thema können aus der Literatur wie [18] [33] [40] entnommen werden.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit eine LFA 457 MicroFlash (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) genutzt.

## 3.2. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine in der Halbleitertechnologie häufig eingesetzte Charakterisierungsmethode zur Bestimmung eines Materials und seiner Eigenschaften wie z.B. Ladungsträgerkonzentration, Verunreinigungsgrad, Kristallinität, Kristallorientierung und mechanischer Stress [10] [164]. Bei der Raman-Spektroskopie wird, wie in Abbildung 3.1 skizziert, eine Probe mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt und das Spektrum des an der Probe gestreuten Lichts betrachtet. Bei der Streuung des Lichts an der Probe treten zwei Arten der Streuung auf, die elastische und die inelastische Streuung. Bei der elastischen Streuung oder auch Rayleigh-Streuung kommt es zu keinem Energieübertrag auf die Probe, weshalb das gestreute Licht keinen Frequenzunterschied zum eingestrahlten Licht aufweist. Bei der inelastischen Streuung wird ein kleiner Anteil der Photonenenergie als Rotations-, Schwingungs-, oder elektronische Energie vom Molekül aufgenommen, der sogenannten Stokes Streuung oder Energie an das Photon abgegeben, der Anti-Stokes Streuung [44]. Der Energiezustand, in dem sich das System während des Streuprozesses befindet, wird als virtueller Zustand bezeichnet [44]. Das gestreute Photon verlässt die Probe mit einer materialspezifischen geringeren oder höheren Energie, diese Energieänderung des gestreuten Lichtes wird als Ramanverschiebung bezeichnet [44].

Da im Rahmen dieser Arbeit die Raman-Spektroskopie zur Bestimmung der Kristallinität von Silizium eingesetzt wurde, wird darauf im Folgenden näher eingegangen.

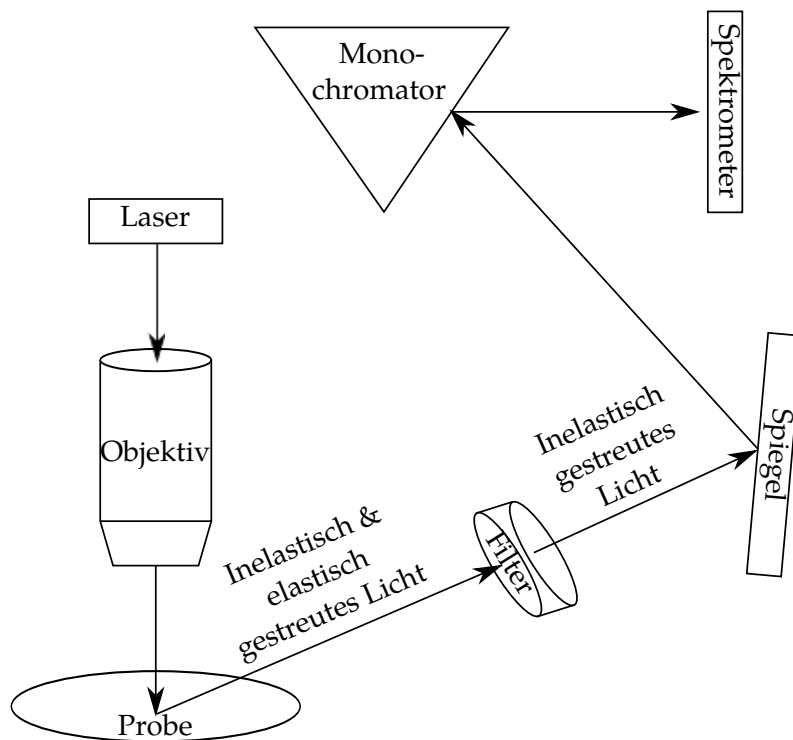


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau eines Raman-Messplatzes. Eine Probe wird mittels Laser durch ein Objektiv bestrahlt und das an der Probe inelastisch gestreute Licht analysiert. Dazu wird der inelastisch gestreute Anteil des Lichtes mit Hilfe eines Kerbfilters aus der Streustrahlung herausgefiltert und mit Hilfe eines Spektrometers analysiert.

In Silizium kommt es während der inelastischen Streuung auf Grund des Impulserhaltungssatz nur zur Erzeugung von Phononen ohne Impuls, da der Impuls des anregenden Photons im Verhältnis zum Impuls der Phononen klein ist. In einkristallinem Silizium weist nur das optische Phonon mit der Energie 64 meV keinen Impuls auf, sodass ein Photon bei der Streuung nur ein vielfaches dieser Energie aufnehmen oder abgeben kann. Bei der Analyse des an einkristallinem Silizium inelastisch gestreuten Lichtes zeigt sich daher eine Frequenzverschiebung um  $520\text{ cm}^{-1}$ , was einer Energieverschiebung von 64 meV entspricht (vgl. Abbildung 3.2 a)) [159].

In amorphen Silizium (a-Si) lässt der Impulserhaltungssatz auf Grund der Zustandsaufweitung im amorphen Silizium eine Reihe von Phononen bei unterschiedlichen Energien zu [159], daher entsteht im Ramanspektrum einer amorphen Siliziumschicht ein breiter Reflex um  $480\text{ cm}^{-1}$  herum (vgl. Abbildung 3.2 b)) [159].

Die Ramanverschiebung von multi- oder polykristallinem Silizium kann näherungsweise

als eine Mischung der Ramanverschiebung von amorphem und kristallinem Silizium angesehen werden, wie in Abbildung 3.2 c) dargestellt [159]. Dies ermöglicht es anhand der Aufweitung und der Größe der Ramanverschiebung zwischen einkristallinem, polykristallinem und amorphem Silizium zu differenzieren.

Zur Analyse der Ramanverschiebung mittels eines optischen Spektrometers muss die Rayleigh-Streuung, die ungefähr  $10^5$  mal stärker als die Raman-Streuung ist, mit Hilfe eines Kerbfilters aus der Streustrahlung herausgefiltert werden, sodass nur der inelastisch gestreute Lichtanteil analysiert werden kann [43]. Tiefergehende Erläuterung zur Theorie der Raman-Streuung können aus der Literatur wie [43] [58] [107] [136] entnommen werden.

Zur Messung der Ramanverschiebung wurde in dieser Arbeit ein Dilor Mehrkanal-Spektrometer (HORIBA, Kyoto, Japan), eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD Kamera, ein piezo x-y Tisch sowie eine Linse mit 20 facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,45 eingesetzt.

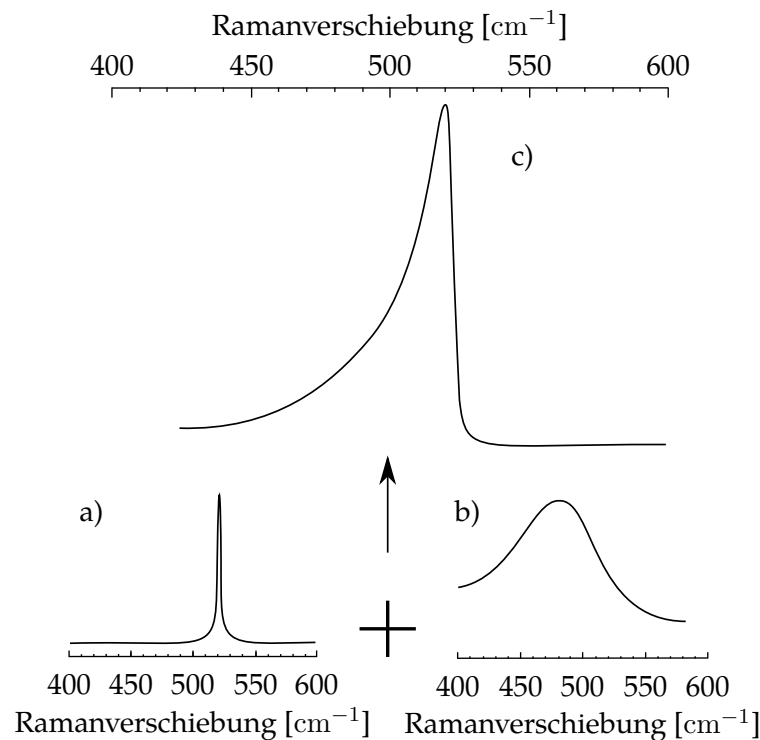


Abbildung 3.2.: a) Ramanspektrum eines einkristallinen Siliziumwafers. b) Ramanspektrum einer amorphen Siliziumprobe. c) Ramanspektrum einer multikristallinen Siliziumprobe, die sich näherungsweise aus amorphen und kristallinen Anteilen zusammensetzt. Nach [159]



### 3.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray Diffraction (XRD)) kann die kristalline Struktur eines Materials analysiert werden. Dazu werden Proben mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  bestrahlt und die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Kristallgitterabstände im Material liegt, kommt es bei der Streuung der Strahlung am Atomgitter zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, so dass sich auf Grund der unterschiedlichen Kristallgitterabstände für jedes Material ein charakteristisches Diffraktogramm ergibt. Durch einen Abgleich mit der Diffraktogramm-Datenbank ICDD (International Centre for Diffraction Data) kann so nicht nur das Material, sondern auch die kristalline Phase jedes Materials bestimmt werden [149].

Zur Bestimmung der Korngröße von Nanokristallen in einer Schicht wird die Tatsache genutzt, dass der Übergang zwischen auslöschender Interferenz und konstruktiver Interferenz bei Kristallen im Nanometerbereich weniger scharf ist als in makroskopischen Kristallen, da sehr viel weniger Gitternetzebenen zur Reflexion beitragen. Dieser Effekt führt dazu, dass es anstatt eines schmalen Reflexes im Diffraktogramm zu einer Aufweitung der Reflexe kommt. Je kleiner die Korngrößen werden, desto größer wird die Aufweitung des Peaks. Die Korngröße  $d_k$  lässt sich daher für Korngrößen kleiner als 200 nm mit der Scherrer-Gleichung 3.3 aus der Halbwertbreite  $\beta$  der Reflexe berechnen [83] [149].

$$d_k = \frac{K\lambda \cdot \frac{180}{\pi}}{\beta \cos(\theta_P)} \quad (3.3)$$

Dabei stellt  $K$  einen Formfaktor dar, der für die Annahme kugelförmiger Kristallite zu  $K = 1$  gesetzt wird, und  $\theta_P$  der Beugungswinkel des ausgemessenen Reflexes.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können sowohl homogene multikristalline Proben [2] als auch Pulverschüttungen von kristallinen Partikeln vermessen werden [184]. Daher kann Röntgendiffraktometrie eingesetzt werden, um die Kristallinität der, in dieser Arbeit hergestellten Silizium-Dünnschichtproben zu bestimmen. Dazu wurde ein GIXRD X'Pert PRO MPD der Firma PANalytical GmbH (Kassel, Deutschland) verwendet. Die Messungen wurden mit Kupfer als Anodenmaterial durchgeführt. Die zum Bestrahlen der Probe verwendete Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung betrug 1,54 Å. Zur Auswertung der Korngröße wird die Software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (Luca Lutterotti, University of Trento, Italy) und das von Lejaeghere et al. ermittelte Referenzdiffraktogramm für Silizium genutzt [104]. Weiterführende Erläuterungen zur Messmethode können aus fol-

gender Literatur [163] [184] entnommen werden.

### 3.4. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine Messmethode zur Bestimmung der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung oder Abkühlung.

Zur Messung wird eine Probe in einen hermetisch verschlossenen Tiegel gegeben und zusammen mit einem identischen, aber leeren Tiegel in eine Kammer, die ein kontrolliertes Temperaturregime ermöglicht, gegeben. Thermoelemente im Boden dieser Kammer messen die Temperatur der Tiegel. Wird die Kammer einer Temperaturänderung unterzogen, kommt es zu einem Wärmefluss durch die Tiegel zum Kammerboden. Sind die Tiegel identisch, so ist eine Abweichung des Wärmeflusses durch den Proben Tiegel im Vergleich zum Referenz Tiegel auf das Probenmaterial zurückzuführen. Bei einer Phasenänderung gibt die Probe entweder zusätzliche Energie ab oder nimmt Energie auf, ohne dass sich die Temperatur der Probe ändert [69]. Daher wird bei dieser Methode üblicherweise die Differenz der beiden Wärmeströme bzw. die Differenz der Thermospannungen an den Thermoelementen gegen die Temperatur aufgetragen. Kommt es zu einem Phasenübergang des Probenmaterials, so ändert sich der Wärmefluss durch den Proben Tiegel, was zu einem Peak im Differenzdiagramm führt. Weitere Informationen und Hintergründe zu dieser Messmethode können aus der Literatur wie [25] [82] entnommen werden.

Zur Messung wurde ein Dynamischen Differenz-Kalorimeter DSC 204 Poenix der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland) eingesetzt

### 3.5. Vierpunktmessung

Mit Hilfe der Vierpunktmessung kann der Flächenwiderstand  $\rho_{sq}$  einer Schicht unabhängig vom Zuleitungs- und Kontaktwiderstand bestimmt werden.

Dazu werden vier Messspitzen, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, im konstanten Abstand  $s$  (hier:  $s = 1 \text{ mm}$ ) auf die Probe aufgesetzt. Zwischen Messspitze 1 und GND wird ein konstanter Strom  $I$  eingepreßt; an Messspitze 2 und Messspitze 3 wird die Spannungsdifferenz ( $U_3 - U_2$ ) gemessen. Bei diesem Messaufbau können Zuleitungs- und Kontaktwiderstände an den Messspitzen 2 und 3 vernachlässigt werden, da unter Annahme eines idealen

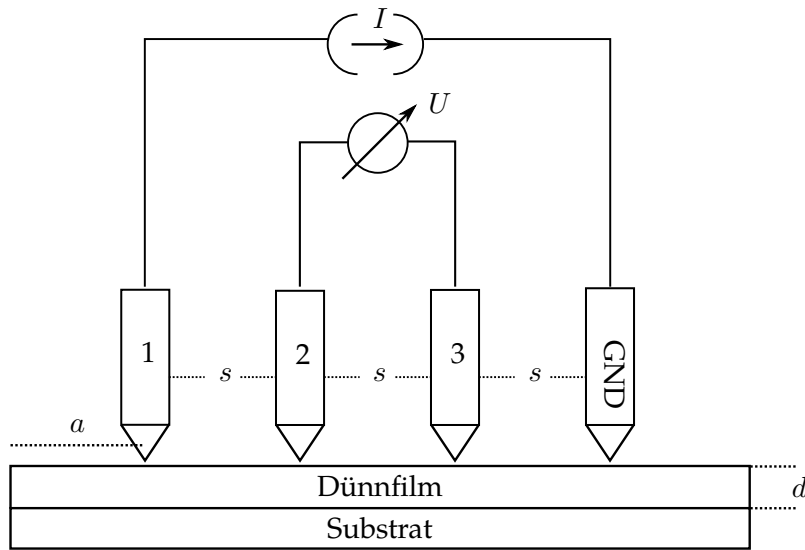


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau einer Vierpunktmessung. Eine Dünnschichtprobe der Dicke  $d$  wird mit vier Nadeln, die einen konstanten Abstand  $s$  aufweisen, kontaktiert. Durch Nadel 1 und GND wird ein konstanter Strom eingepreßt und zwischen Nadel 2 und 3 die Spannungsdifferenz gemessen.

Spannungsmessgeräts mit einem unendlich großen Innenwiderstands kein Strom über die Spitzen fließt.

Für den spezifischen Widerstand  $\rho_{sw}$  gilt [119]:

$$\rho_{sw} = K \cdot \frac{U_3 - U_2}{I} \cdot d. \quad (3.4)$$

Wenn der Messspitzenabstand  $s$  mindesten 2,5 mal größer ist als die Schichtdicke  $d$  und die Messspitzen mindesten vier mal den Messspitzenabstand vom Rand der Probe  $a$  entfernt sind (hier min. 4 mm), gilt für den Geometriekorrekturfaktor  $K$  [17]:

$$K = \frac{\pi}{\ln(2)}. \quad (3.5)$$

Aus

$$\rho_{sq} = \frac{\rho_{sw}}{d} \quad (3.6)$$

folgt daher für den Flächenwiderstand  $\rho_{sq}$

$$\rho_{sq} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U_3 - U_2}{I} \quad (3.7)$$

Zur Messung des eingepprägten Stromes und der Spannungsdifferenz wurde ein Keithley SCS 4200 (Keithley, Cleveland, Ohio, Vereinigte Staaten) genutzt.

### 3.6. Automatisierte Analyse von REM-Bildern

Um Strukturen oder Formen auf Bildern automatisiert zu erkennen, werden in der Bildverarbeitung je nach Anwendungsgebiet und Art des Bildes unterschiedliche Algorithmen verwendet. Da in dieser Arbeit nur die GröÙe und der Abstand von Strukturen auf REM-Bildern im Graustufen-Format ermittelt werden sollen, wird im Folgenden nur auf die Durchmesser-Bestimmung mittels der Feret-Methode und auf die Abstandsbestimmung mittels der Radialen Verteilungsfunktion (RDF) eingegangen. Dazu wird die Bildanalyse Software ImageJ genutzt. Algorithmen zur Analyse von Farbbildern und weiterführende Algorithmen sowie theoretische Grundlagen können aus [168] und [130] entnommen werden.

Da die hier verwendeten Algorithmen ein monochromatisches Bild benötigen, müssen die als Graustufenbild aufgenommenen REM-Bilder (vgl. Abbildung 3.4 a)) in ein monochromatisches Bild (vgl. Abbildung 3.4 b)) umgewandelt werden. Dies geschieht, indem ein Schwellwert gewählt wird, oberhalb dessen ein Pixel auf schwarz und unterhalb auf weiß gesetzt wird. Die Wahl dieses Schwellwertes erfolgt automatisch durch ImageJ, die dazu in Abhängigkeit des Ausgangsbildes verwendeten Algorithmen werden in [150] vorgestellt und daher hier nicht weiter diskutiert. Sollen mehrere Bilder miteinander verglichen werden, ist es wichtig, dass alle Bilder mit dem gleichen Kontrastverhältnis aufgenommen und die Konvertierung mit demselben Schwellwert erfolgt, um ein vergleichbares Ergebnis zu liefern. Der Schwellwert wird dabei nur für das erste Bild automatisch bestimmt und dann für die gesamte Analyse konstant gehalten. Daher werden zur Aufnahme aller zur automatischen Analyse vorgesehenen REM-Bilder die gleichen Strahleinstellungen, sowie der „Low Magnification“ Modus des verwendeten Jeol (Akishima, Präfektur Tokio, Japan) JSM 7500F genutzt. Dieser erlaubt zwar nur eine limitierte Vergrößerung von bis zu 10000-fach, dafür werden jedoch bei elektrisch nicht oder schlecht leitenden Proben Aufladungseffekte unterdrückt, die für eine inhomogene Kontrastverteilung sorgen.

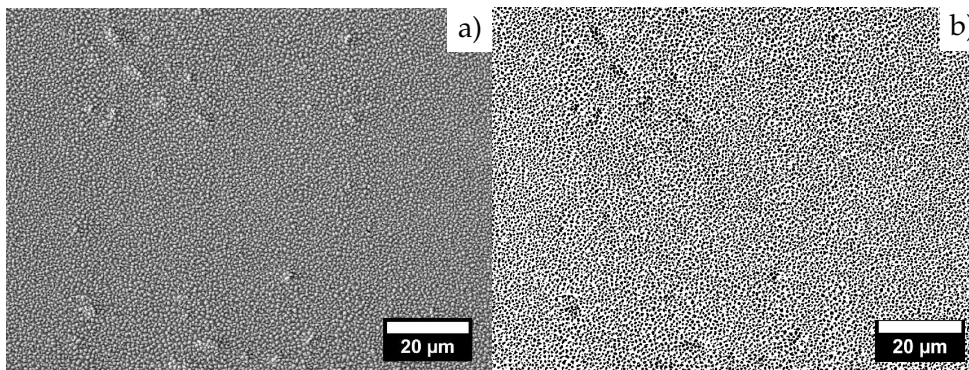


Abbildung 3.4.: a) zeigt ein REM-Bild das im „Low Magnification“ Modus aufgenommen wurde und daher ein sehr homogenes Kontrastverhältnis aufweist. b) zeigt das Bild von a) nach der Konvertierung in ein monochromatisches Bild.

In einem nächsten Schritt werden Strukturen, die auf dem REM-Bild als eine zusammenhängende Struktur dargestellt sind (vgl. Abbildung 3.5 a)), aber in Wirklichkeit aus mehreren einzelnen Strukturen bestehen, voneinander getrennt. Dazu wird der sogenannte Watershed-Algorithmus genutzt [15]. Die Funktionsweise dieses Algorithmus ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt.

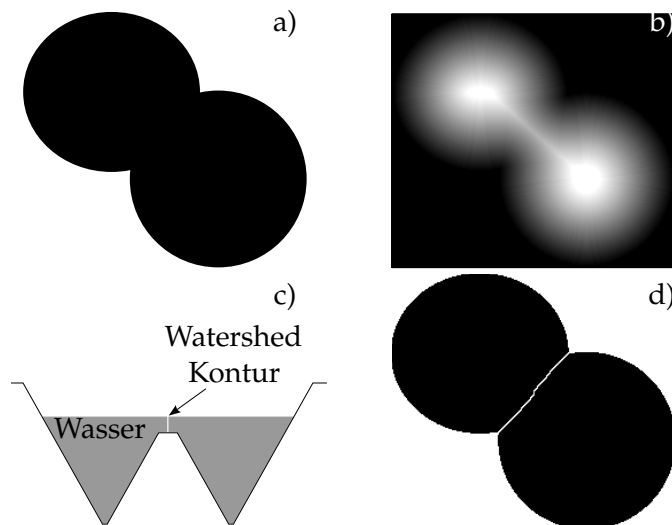


Abbildung 3.5.: Funktionsweise des Watershed-Algorithmus. a) Ausgangsbild b) Bild nachdem jeder Pixelwert des Originalbildes durch die Anzahl Pixel zum nächsten weißen Pixel ersetzt wurde. Dieses Bild wird im Folgenden als topologische Höheninformation interpretiert c) Beginnend von den niedrigsten Punkten (weiß) aus wird das Bild nun virtuell mit Wasser geflutet. An den Punkten, an denen sich das Wasser trifft, wird die Struktur geteilt. Dies ist in d) dargestellt.

Abbildung 3.5 a) zeigt eine zusammenhängende Struktur aus zwei Kreisen, die voneinander getrennt werden sollen. Als erstes wird der Abstand (in Pixel) eines jeden Pixels zum nächstliegenden weißen Pixel ermittelt und in eine Matrix geschrieben. So entsteht ein neues Bild, das als Graustufenbild in Abbildung 3.5 b) dargestellt ist. Im Folgenden wird der Grauwert als Höheninformation interpretiert. Von den niedrigsten Punkten aus (weiß) wird angefangen, das Gebiet sukzessive virtuell zu fluten (vgl. Abbildung 3.5 c)). An den Punkten, an denen sich die einzelnen Wasserscheiden treffen, wird die Struktur im Ausgangsbild getrennt (vgl. Abbildung 3.5 d)).

Aufgrund der Verwendung eines Schwellwertes während der Konvertierung in ein monochromatisches Bild kann es dazu kommen, dass einzelne Pixel innerhalb einer Struktur weiß statt schwarz sind. Dies führt zu einem Rauschanteil, der während der Analyse der Strukturgröße zu Fehlern führen kann. Daher müssen diese Pixel, die eigentlich zur Struktur gehören und daher schwarz sein müssten, eingefärbt werden. Dies wird mittels einer sogenannten Dilate- und eine Erode-Operation durchgeführt [28]. Bei einer Dilate-Operation werden alle Pixel in einem konstanten Radius um einen schwarzen Pixel herum auch schwarz eingefärbt. Dies führt dazu, dass Löcher innerhalb der Strukturen geschlossen werden, sich aber auch die Größe der Struktur ändert (vgl. Abbildung 3.6 b)). Daher wird im Folgenden eine quasi inverse Funktion genutzt, die sogenannte Erode-Funktion, um die ursprüngliche Größe der Strukturen wieder herzustellen (vgl. Abbildung 3.6 b)). Abbildung 3.6 a) zeigt die Umkehrbarkeit des Prozesses. Wird erst eine Erode- und dann eine Dilate-Operation ausgeführt so entsteht, am Ende wieder das Originalbild.

Nachdem die Bilder vorbereitet wurden, kann mit Hilfe der Feret-Methode die Größe der Strukturen bestimmt werden. Bei der Feret-Methode wird nach dem Schieblehrenprinzip vorgegangen. An zwei Seiten des Objektes werden parallele Tangenten angelegt und ihr Abstand gemessen, welcher dem Feret-Durchmesser  $d_F$  entspricht [57] [182] [81] (vgl. Abbildung 3.7). In dieser Arbeit wird mit dem maximalen Feret-Durchmesser gearbeitet, der ermittelt wird, indem die Tangenten um die Struktur herum rotiert werden und der maximale Abstandswert gespeichert wird. Da die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen auf Grund des Schmelzverhaltens runde Strukturen aufweisen, sollte der maximale Feret Durchmesser eine Beschreibung der Strukturgröße ermöglichen.

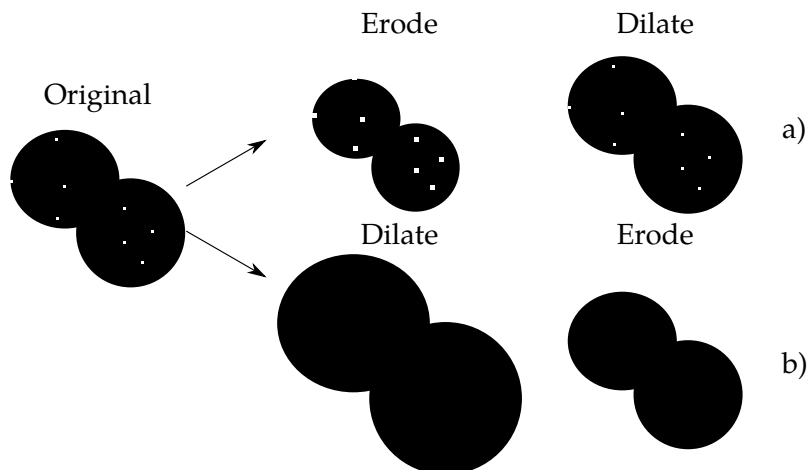


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Dilate und Erode Operation auf ein Monochromatisches Bild. a) zeigt das Ergebnis bei Ausführung einer Erode- und einer Dilate-Operation. Das Ausgangsbild wird in diesem Fall wieder hergestellt. b) zeigt das Ergebnis bei Ausführung einer Dilate- und einer Erode-Operation. In diesem Fall werden Fehlstellen im Originalbild korrigiert und so das Rauschen im Bild minimiert.

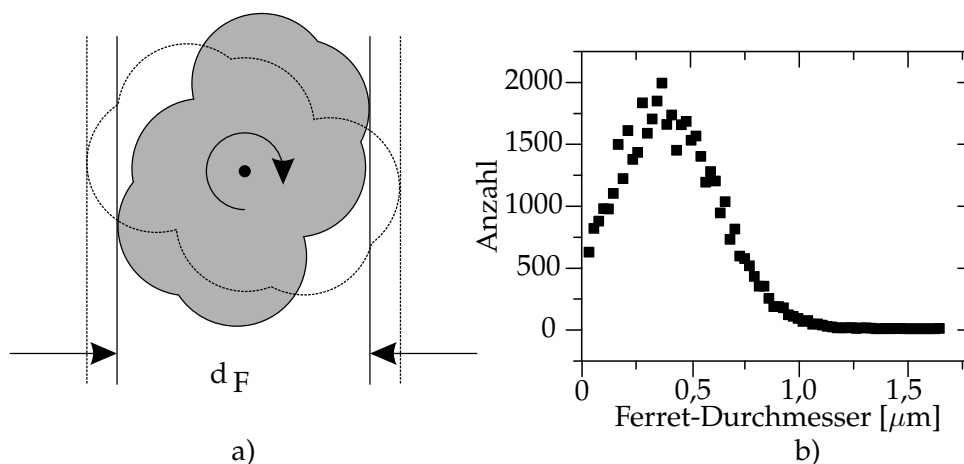


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der Feret-Messung und Beispiel Verteilungsdichtefunktion (VDF) nach der Bildauswertung. a) Ermittlung des Durchmessers einer Struktur nach dem Schieblehrenprinzip. b) Verteilungsdichtefunktion (VDF) des ermittelten Durchmessers für das in 3.4 gezeigte REM-Bild. Der mittlere Feret-Durchmesser beträgt 320 nm.

Nach der Bestimmung des Durchmessers wird nun der Abstand der Mittelpunkte der Strukturen voneinander mittels der RDF-Methode bestimmt [139]. Als erstes wird der Mittelpunkt einer jeden Struktur bestimmt und der Rest der Pixel von schwarz nach weiß gesetzt. Von diesen Pixeln an wird eine Suche nach anderen Partikelzentren gestartet (vgl.

Abbildung 3.8 a). Praktisch geschieht dies, indem das Bild Fourier-transformiert wird und eine Autokorrelationsanalyse auf dem transformierten Bild ausgeführt wird. Abbildung 3.8 b) zeigt das Ergebnis dieser Autokorrelationsanalyse normiert auf das Quadrat der Verteilungsdichte des in Abbildung 3.4 gezeigten Bildes. Da die Autokorrelationsanalyse die Selbstähnlichkeit des betrachteten Pixels mit seiner Umgebung angibt, zeigt das erste Maximum der Autokorrelationsverteilung den mittleren Abstand der Strukturmittelpunkte an. Die genaue Herleitung der RDF kann aus [139] entnommen werden.

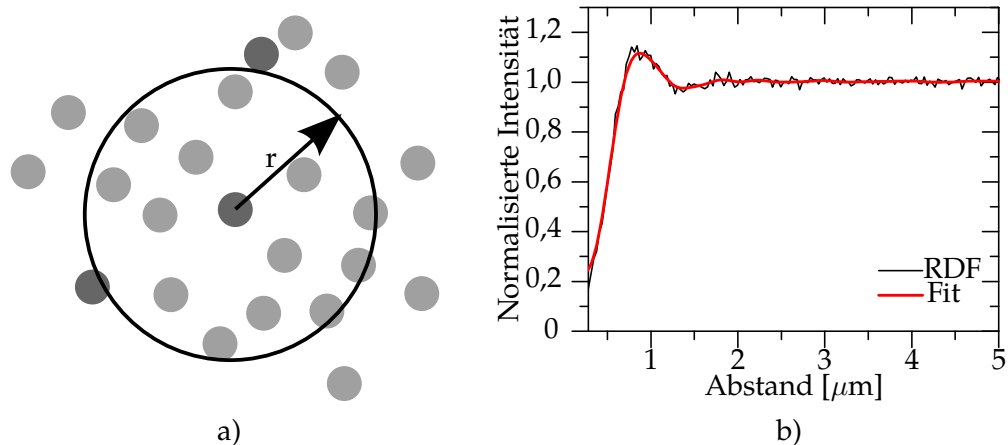


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung der Abstandsmessung mittels der RDF-Methode und ein Beispiel der Abstandsbestimmung a) Ermittlung des Abstands einer Struktur zu den umliegenden Strukturen. b) zeigt die Radialverteilungsfunktion normiert auf das Quadrat der Verteilungsdichte des in 3.4 gezeigten Bildes. Das erste Maximum gibt den mittleren Abstand zwischen den einzelnen Strukturen an.



# Experimentelle Grundlagen und Herstellung der Proben

In diesem Kapitel wird auf die zur Probenherstellung benötigten Versuchsaufbauten und die Probenherstellung eingegangen. Begonnen wird in Kapitel 4.1 mit dem Aufbau der verwendeten Laserkammer. Im nachfolgenden Kapitel 4.2 wird die Schichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung erläutert. Anschließend wird in Kapitel 4.3 schrittweise die Herstellung der Proben beschrieben.

## 4.1. Grundlegender Versuchsaufbau der Laserkammer

Für die Laserbearbeitung wird ein von der Firma Lissotschenko Mikrooptik GmbH (LIMO) (Dortmund, Deutschland) entwickeltes Lasersystem genutzt. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau dieser Anlage.

Als Laserquelle dient ein KrF-Excimerlaser (vgl. 2.1.4) des Typs Altex SI 300 der Firma ATL Lasertechnik GmbH (Wermelskirchen, Deutschland). Als aktives Medium wird ein Gemisch aus Krypton und Fluor genutzt; daraus folgt eine emittierte Wellenlänge von 248 nm. Die Pulsenergie liegt zwischen 6 mJ und 15 mJ, zur Regelung der Energie wird ein Teil (ca. 10%) des Laserstrahles ausgekoppelt und zur Bestimmung der Laserenergie auf ein Pyrometer gegeben. Weicht die Energie vom vorgegebenen Wert ab, wird beim nächsten Laserzyklus die Anregungsspannung entsprechend der Abweichung korrigiert. Der Laserstrahl wird mit Spiegeln durch einen mit Stickstoff gefluteten Strahlengang auf einen Abschwä-

cher (Metrolux ML 8010, Metrolux optische Messtechnik GmbH, Göttingen, Deutschland) gegeben. Der Abschwächer besteht aus einem dielektrischen Filter sowie einer Neutraloptik zur Korrektur des durch den Filter erzeugten Strahlversatzes (Strahlversatz  $< 25 \mu\text{m}$ , Winkelversatz  $< 50 \mu\text{rad}$ ). Eine kontinuierliche Abschwächung wird durch die Veränderung des Anstellwinkels des dielektrischen Filters im Bereich von  $0^\circ$  bis  $45^\circ$  erreicht (Winkelfehler  $< 2 \text{ mrad}$ ). Die Einstellung des Winkels erfolgt über einen Schrittmotor, der über einen Computer angesteuert wird. Als nächstes wird der Laserstrahl mittels eines Strahlhomogenisierers homogenisiert und mittels einer Optik zu einem gaußartigen Profil mit einer Halbwertsbreite (engl.: Full Width Half Maximum (FWHM)) von  $29 \mu\text{m}$  in Bearbeitungsrichtung (x-Richtung) und zu einem kastenförmigen Profil von  $10 \text{ mm}$  orthogonal zur Bearbeitungsrichtung (y-Richtung) geformt und über eine Linse fokussiert. Um Proben unterschiedlicher Dicke bearbeiten zu können, kann der Fokuspunkt verschoben werden. Dazu sind die Homogenisierungsoptik und die Fokusslinse in z-Richtung beweglich aufgehängt.

Die Probe befindet sich in einer mit  $10 \frac{1}{\text{min}}$  Stickstoff durchfluteten  $100 \text{ mm}$  durchmessenden Kammer, die mittels eines x-y-Tisches verfahren werden kann. Sowohl der x-y-Tisch als auch die Fokushöhe wird über ein CNC-Steuerungssystem des Typs HYDRA EXCIMER Hans von der Heyde Werkzeug und Maschinenbau GmbH & Co. KG (Hörstel, Deutschland) bewegt. Die Ansteuerung erfolgt über ein numerisches Programm (NC-Programm); das NC-Programm ist ein Quellcode im ASCII-Format, welcher aus einer Folge von Anweisungen (NC-Sätzen) besteht, die nach DIN66025 [48] bzw. ISO 6983 [88] aufgebaut sind.

Der Laserstrahl tritt durch ein  $7,5 \text{ cm}$  durchmessendes Quarzglasfenster in die Probenkammer ein und trifft im rechten Winkel auf die Probe. Die Probe kann über einen  $170 \text{ W}$  Glühzylinder (Bach Resistor Ceramics GmbH, Werneuchen, Deutschland) innerhalb weniger Minuten auf bis zu  $900^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden. Die aktuelle Temperatur wird dabei mittels eines K-Typ-Mantelthermoelementes, das in den Heizer eingelassen ist, ermittelt.

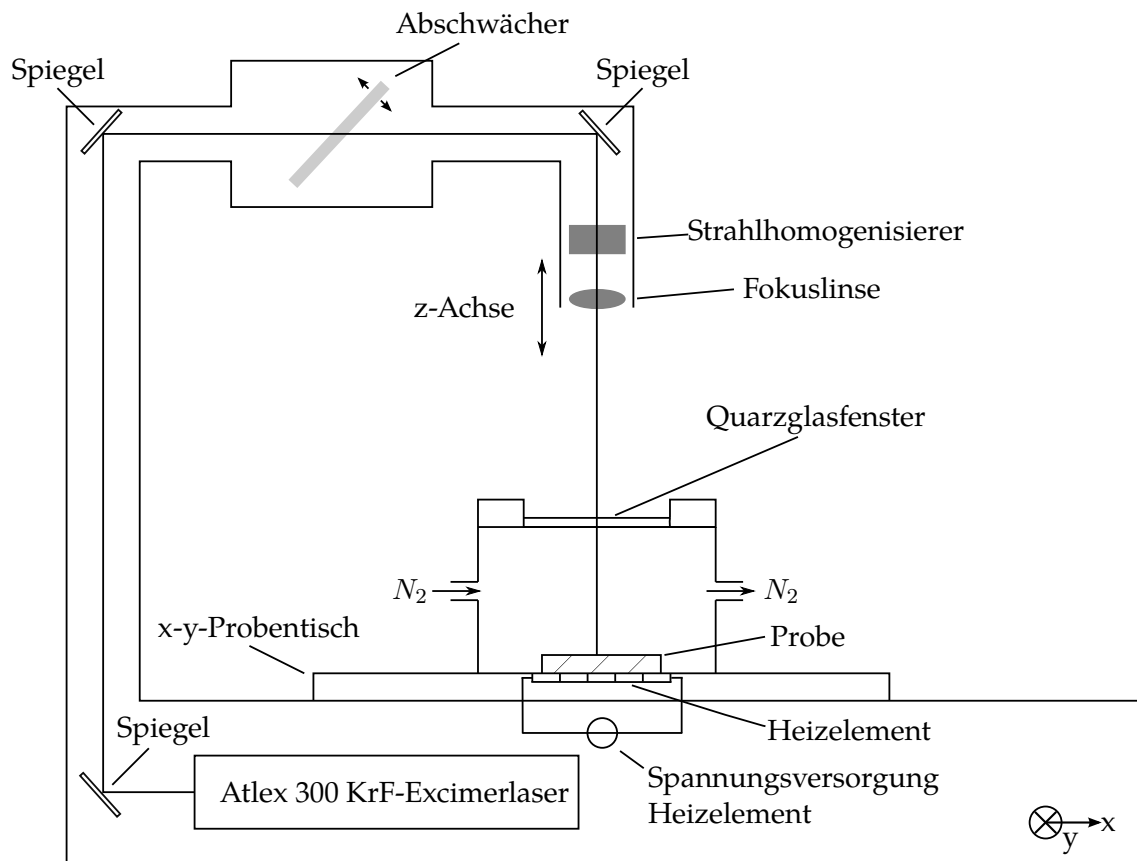


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der verwendeten Laserkammer.

## 4.2. Kathodenzerstäubung

Das Kathodenzerstäuben (auch Sputtern genannt) ist eines der wichtigsten Schichtabscheidungsverfahren der Halbleiterindustrie [80]. Es wird zur Klasse der PVD-Verfahren (PVD = Physical Vapor Deposition) gezählt, zu dem unter anderem auch das thermische Verdampfen von Material zählt. Kathodenzerstäubung ist ein Dünnschichtherstellungsverfahren, bei dem Festkörperteilchen durch Ionenbeschuss aus einer Kathodenoberfläche (engl. Target) herausgeschlagen werden. Daher wird dieses Verfahren auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet. Die herausgeschlagenen Teilchen bewegen sich zum Substrat und lagern sich dort ab [80].

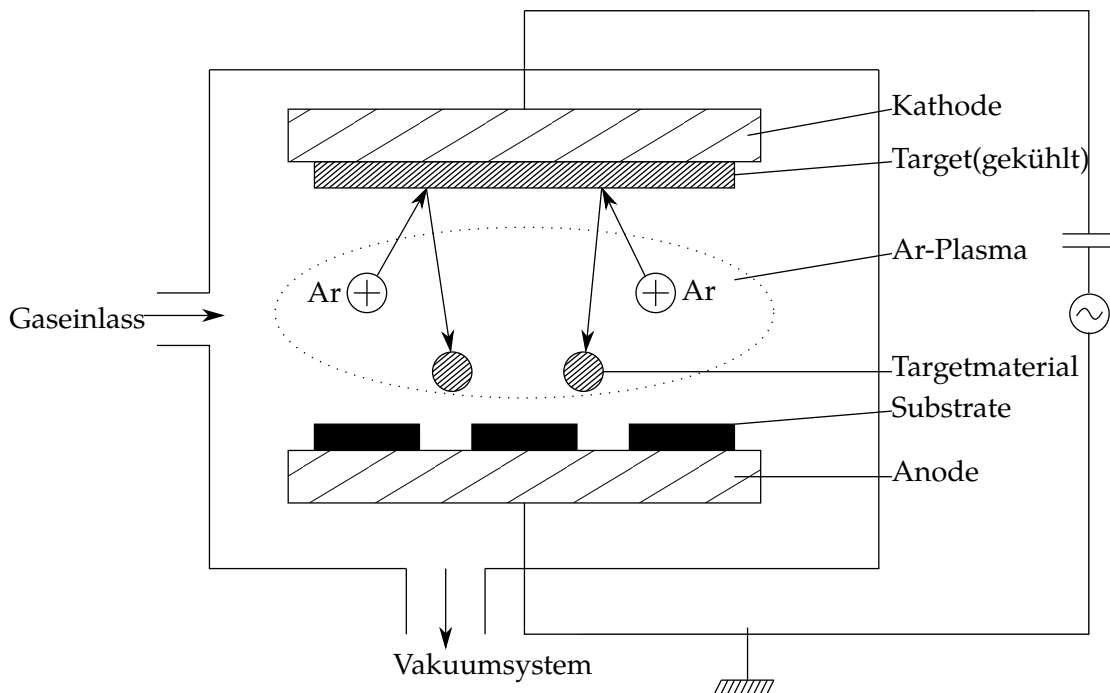


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau einer Anlage zur Kathodenzerstäubung. Durch ein elektrisches Feld beschleunigte Argon-Ionen schlagen Material aus einem Target heraus. Das herausgeschlagene Material kondensiert auf der Probenoberfläche und bildet so die gewünschte Schicht (nach [51]).

Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Sputteranlage. Im unter Hochvakuum ( $10^{-2}$  Pa bis 10 Pa) stehenden Rezipienten sind sich das räumlich ausgedehnte Quellmaterial (engl. Target) und die Substrate im Abstand von wenigen Zentimetern gegenüber angeordnet. Ein eingekoppeltes Hochfrequenz-Feld (HF) zündet ein Plasma zwischen den beiden Elektroden, indem ein Edelgas, meist auf Grund seiner hohen Kernmasse Argon, ionisiert wird. Auf Grund der höheren Massenträgheit können Argon-Ionen dem angelegten HF-Feld von 13,56 MHz nicht folgen, die Elektronen auf Grund ihrer kleineren Masse schon. Die Elektronen werden während der positiven Halbwelle zur Kathode beschleunigt und laden diese negativ auf. Ein Abfließen der Elektronen während der negativen Halbwelle wird durch eine kapazitive Kopplung zum HF-Generator verhindert. Die Argon-Ionen werden durch das so entstehende konstante elektrische Feld  $E$  zum Target beschleunigt, das auf negativem Potential liegt, und treffen auf das Target. Durch den bei der Kollision übertragenden Impuls werden Teilchen aus dem Target herausgeschlagen. Diese Teilchen breiten sich innerhalb des Rezipienten aus und lagern sich auf den Proben und den Wänden der Probenkammer ab [80] [51].

Moderne Sputteranlagen verwenden zur Verdichtung des erzeugten Plasmas zusätzliche

Dauermagneten oberhalb des Targets. Diese Sputtertechnik wird auch als Magnetron-Sputtern (vgl. Abbildung 4.3) bezeichnet [80]. Die bei der Kollision mit Argonatomen vom Target emittierten Sekundärelektronen, die ohne zusätzliche Magnetfeldeinwirkung entlang der Kathodenfallstrecke zur Anode hin beschleunigt würden, werden unter Einfluss des Magnetfeldes  $\mathbf{B}$  auf eine zyklonische Bahn geführt. Da sich durch die zyklonischen Bahnen die zurückgelegte Strecke der Elektronen innerhalb des Plasmas erhöht, vervielfacht sich die Stoßwahrscheinlichkeit, sodass zusätzliche Elektron-Ion-Paare generiert werden und die für die Sputterrate verantwortliche Argonionenstromdichte um das 10-100-fache gesteigert wird [186].

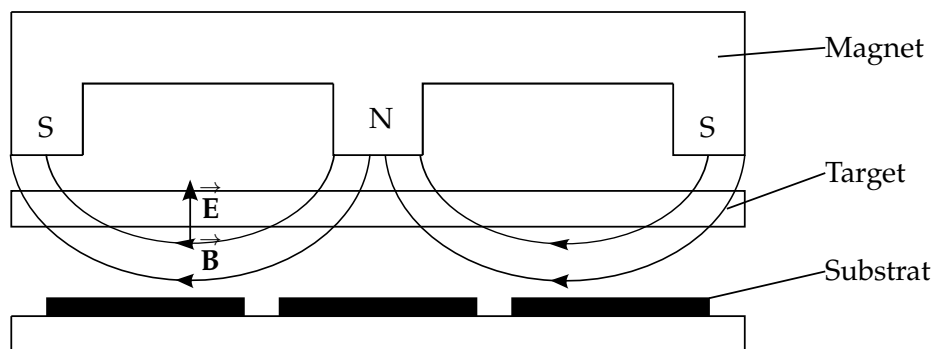


Abbildung 4.3.: Schema einer Magnetron Sputteranlage. Unter dem Einfluss des elektrischen Kathodenfeldes  $\mathbf{E}$  und des dazu senkrechten Magnetfeldes mit der magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}$  führen die aus dem Target emittierten Sekundärelektronen zyklonische Bewegungen innerhalb des Plasmas aus (nach [186]).

Zur Sputterabscheidung wurde in dieser Arbeit eine Aurion Sputter-Cluster-Anlage (Aurion Anlagentechnik GmbH, Seligenstadt, Deutschland) verwendet.

## 4.3. Herstellung der Proben

### 4.3.1. Herstellung einer Siliziumnanopartikel-Dispersion

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben basieren auf der Aufbringung von Siliziumnanopartikeln aus einer Dispersion.

Die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel wurden am Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) e.V. in Duisburg in einem Heißwandreaktor (HWR) synthetisiert. Die verwendete Anlage ermöglicht es, 0,75 kg Nanopartikel pro Stunde herzustellen und de-

monstriert so die Skalierbarkeit des verwendeten Prozesses [85]. Zur Herstellung dotierter Siliziumnanopartikel werden die Präkursoren Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Diboran ( $\text{B}_4\text{H}_6$ ) im Verhältnis 98,5% zu 1,5% gemischt und zusammen mit einem Schleiergas aus Stickstoff und Wasserstoff in den HWR geleitet [188] [132]. Das Verhältnis von  $\text{SiH}_4$  und zu  $\text{B}_4\text{H}_6$  bestimmt dabei die Dotierstoffkonzentration des Bors in den Partikeln; im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Nanopartikel mit einer Dotierung von 1,5% Bor genutzt. Das Schleiergas dient zum Einhüllen der Präkursoren  $\text{SiH}_4$  und Diboran  $\text{B}_4\text{H}_6$  und verhindert so eine Kondensation der reaktiven Gase an der Reaktorwand [85]. Der Druck und die Temperatur im HWR liegen bei der Gasphasensynthese von Siliziumnanopartikeln zwischen 150-1.000 mbar und  $900^\circ\text{C}$  bis  $1.100^\circ\text{C}$  [85].

Zur Herstellung dieser Dispersion wurden 10 Massenprozent (wt%) Nanopartikel mit 90 wt% getrocknetem Ethanol aufgemahlen. Dabei kam eine Netzsch MiniZeta Kugelmühle mit Zirkonoxidauskleidung und Yttrium-stabilisierten Zirkonium-Perlen zum Einsatz. In vier Schritten mit einer Dauer von jeweils 30 Minuten wurden die Nanopartikel bei 1.000, 2.000, 3.000 und 4.000 Umdrehungen pro Minute (engl. RPM) in Ethanol dispergiert. Um den Anteil der Nanopartikel in der Dispersion auf bis zu 14% zu erhöhen, wurde optional in einem nachfolgenden Schritt ein Teil des Ethanols verdampft. Zum Aufbrechen von Agglomerationen, die durch eine Lagerung der Dispersion hätten entstanden sein können, wurde die Dispersion vor jeder Verwendung für 30 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben und beim Auftragen mittels Spritze durch einen  $0,7\ \mu\text{m}$  Glasfaser-Spritzenvorsatzfilter gefiltert. Im Folgenden wird zwischen der Verwendung eines Silizium-Substrates und einem Glas als Substrat unterschieden, da die Prozessführung auf Grund der unterschiedlichen Materialeigenschaften der Substrate variierte.

### 4.3.2. Silizium als Substrat

Bei den in diesem Abschnitt hergestellten Proben wurden die Nanopartikel auf einem  $10\ \text{mal}\ 10\ \text{mm}^2$  großen,  $\langle 100 \rangle$  [176] orientierten, Phosphor-dotierten Silizium-Substrat mit einem spezifischen Widerstand zwischen 1 und  $30\ \Omega\text{cm}$  aufgebracht. Nach einer Reinigung per Ultraschallbad in Aceton, Isopropanol und bidestillierten Wasser für jeweils fünf Minuten, wurde die native Oxidschicht der Substrate in einem dreißigsekündigen Bad in fünfprozentiger Fluorwasserstoffsäure (HF) entfernt. Nachfolgend wurde eine ca. 350 nm bis 400 nm dicke Siliziumnanopartikelschicht mittels Schleuderbeschichtung aus der zuvor in Kapitel 4.3 beschriebenen 10- oder 14-prozentigen Siliziumnanopartikel-Dispersion heraus auf den Silizium-Substraten abgeschieden.

Die für die Schleuderbeschichtung verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 4.1 dar-

Dispersion	Umdrehungen [RPM]	Beschleunigung [RPM/s]
10 wt%	8000	8000
14 wt%	2000	2000

Tabelle 4.1.: Prozessparameter Schleuderbeschichtung

gestellt.

Die verwendete Umdrehungsgeschwindigkeit und Beschleunigung hat nicht nur einen großen Einfluss auf die Schichtdicke der Nanopartikelschicht, sondern auch auf die Schichtdickenhomogenität. Bei den in dieser Arbeit genutzten Parametern zur Schleuderbeschichtung treten im Zentrum der Proben kaum Schichtdickenhomogenität auf, im Bereich des Randes (0,5 mm bis 1 mm) der Proben bildet sich jedoch eine bis zu  $1,2\ \mu\text{m}$  hohe Schichtdickeninhomogenität aus. Dieser Bereich wird daher bei der Prozessierung nicht verwendet.

Zum Austreiben von in der abgeschiedenen Nanopartikelschicht verbliebenen Ethanolresten, wurde die Probe bei  $120^\circ\text{C}$  für 5 Minuten auf einer Heizplatte getrocknet. Vor dem anschließenden Excimerlaserschritt wurde die Siliziumdioxid-Hülle der Siliziumnanopartikel (vgl. Kapitel A.2.1) in einer Lösung aus 5% HF, 10% Ethanol und 85% Wasser entfernt. Die Zugabe von Ethanol zur Fluorwasserstoffsäure reduziert den Kontaktwinkel der Flüssigkeit zum Nanopartikel und führt zu einer erhöhten Effizienz des Reinigungsprozesses. Außerdem verhindert die durch das Ethanol reduzierte Oberflächenspannung, dass Nanopartikel während der Entfernung der Probe aus der HF am Flüssigkeit/Luft Übergang vom Substrat abgelöst wurden [127]. Die anschließende KrF-Excimerlaserbearbeitung (vgl. Kapitel 2.1 und 4.1) erfolgte unter Stickstoffatmosphäre bei einer Laserenergie zwischen 2 mJ und 6 mJ, was bei Berücksichtigung des Laserprofiles, einer Energiedichte zwischen  $0,3\ \text{J}/\text{cm}^2$  und  $0,9\ \text{J}/\text{cm}^2$  entspricht. Die Proben wurden mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von  $9,3\ \text{mm}/\text{min}$  unter dem Laserstrahl entlanggeführt, der die Proben bei einer Wiederholfrequenz von 100 Hz bestrahlte. Der schematische Ablauf der Probenherstellung ist nochmals in Abbildung 4.4 dargestellt.

#### 4.3.3. Glas als Substrat

Als Substrat wurden bei dieser Probenreihe ein mit Siliziumnitrid beschichtetes Borosilikatglas verwendet, wodurch sich die Prozessierung der Nanopartikel von der im vorherigen Abschnitt erläuterten Prozessierung unterscheidet.

Nach einer Reinigung per Ultraschallbad in Aceton, Isopropanol und bidestilliertem Wasser für jeweils fünf Minuten wurde eine ca. 80 nm dicke Siliziumnitridschicht mittels ei-

ner Aurion-Sputter-Cluster-Anlage von einem drei Zentimeter durchmessenden Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )-Target in einer Argon/Stickstoff (50/50)-Atmosphäre unter einem Druck von  $6 \cdot 10^3$  mbar und einer Hochfrequenzanregungsleistung von 30 W auf die Borosilikatgläser aufgebracht (vgl. Kapitel 4.2). Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 8.000 RPM und einer Beschleunigung von 8.000 RPM/s wurde eine ca. 370 nm dicke Siliziumnanopartikelschicht mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Bevor die Proben unter Stickstoffatmosphäre bei Laserenergiedichten zwischen  $0.2 \text{ J/cm}^2$  und  $0.7 \text{ J/cm}^2$  einer Excimerlaserbearbeitung unterzogen wurden, wurde die Siliziumdioxid-Hülle der Siliziumnanopartikel durch einen Ätzschritt in einer Lösung aus 5% HF, 10% Ethanol und 85% Wasser entfernt. Der schematische Ablauf der Probenherstellung ist nochmals in Abbildung 4.4 dargestellt.



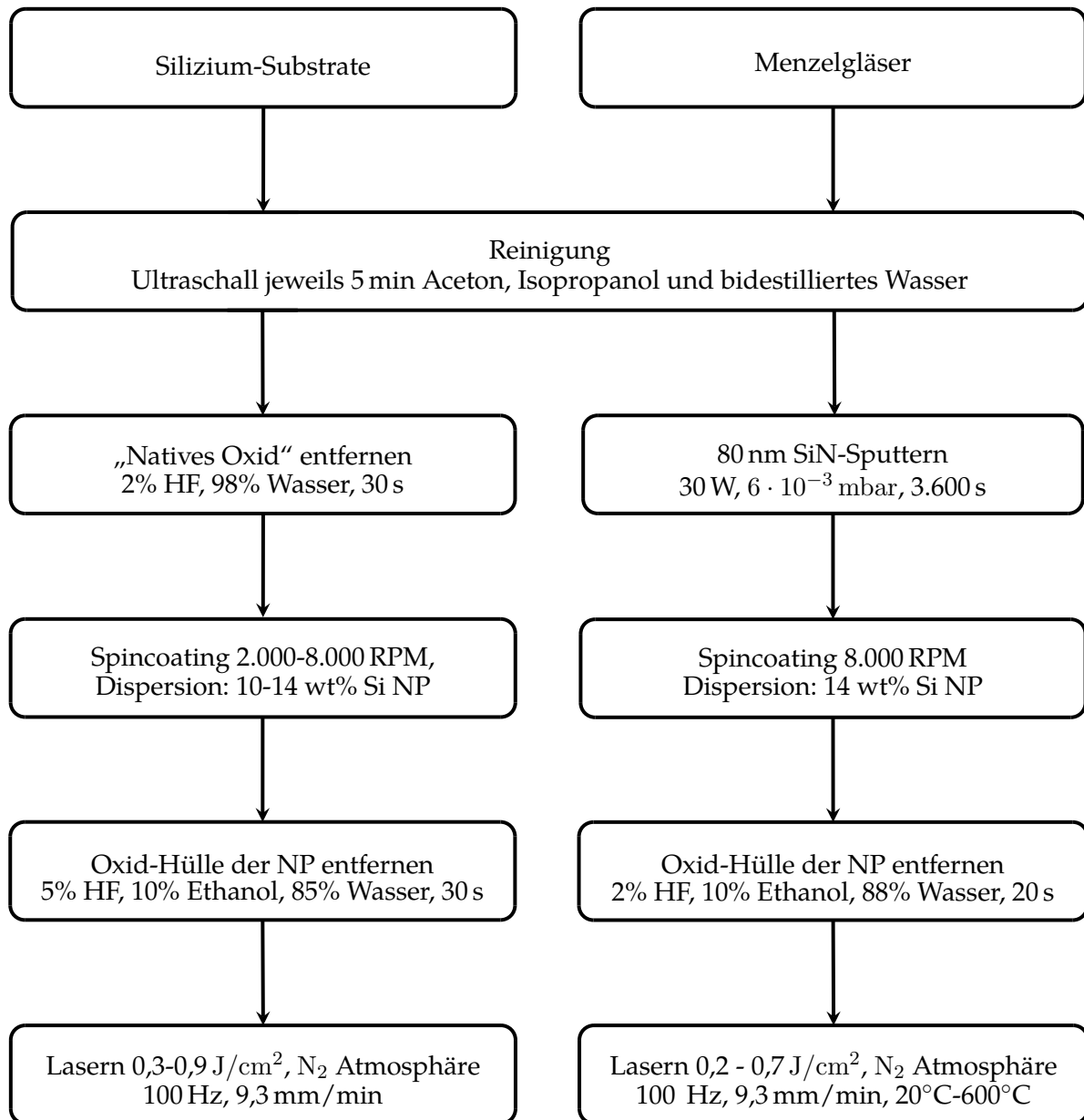


Abbildung 4.4.: Schematischer Ablauf und Zusammenfassung der Prozessparameter für die Reinigung der Substrate, das Aufbringen der Nanopartikel (NP) und die Excimerlaserbearbeitung auf  $15 \cdot 15 \text{ mm}^2$  großen Silizium- und Glas-substraten



# Temperaturverteilung während der Excimerlaserbearbeitung von nanopartikulärem Silizium

Zur Optimierung der Laserbearbeitung und zur Berücksichtigung des Temperaturbudgets bei der Laserbearbeitung unterschiedlicher Substrate wie Glas oder Polymersubstraten, ist eine Kenntnis des Temperaturprofils notwendig. Daher wird in diesem Kapitel ein Modell zur Beschreibung des Temperaturprofils während der Laserbearbeitung entwickelt. Werden möglichst viele physikalische Prozesse der Laserbearbeitung berücksichtigt und geeignete Randbedingungen gewählt, kann eine solche Simulation eine genaue Abschätzung des Temperaturprofils der Excimerlaserbearbeitung liefern [9] [62]. Im Rahmen dieser Simulation werden folgende physikalische Prozesse und Probeneigenschaften berücksichtigt:

- Thermische Leitfähigkeit der Nanopartikelschicht
- Reflexionsverluste bei der Einkoppelung des Laserstrahles in die Probe an der Grenzfläche Nanopartikelschicht/Luft
- Schmelzpunkt der Nanopartikel
- Energieeintrag durch den Krypton-Fluorid-Excimerlaser
- Energieverluste durch Konvektion und Strahlung
- Porosität der aufgeschleuderten Nanopartikelschicht

- Berücksichtigung der latenten Wärme beim Phasenübergang fest/flüssig
- Wärmediffusion innerhalb der Probe

Um eine ausreichende Güte der Simulation zu gewährleisten, werden die Probeneigenschaften thermische Leitfähigkeit, die Reflexion an der Oberfläche sowie der Schmelzpunkt der aufgeschleuderten Schicht experimentell bestimmt. Alle anderen Parameter werden aus der Literatur übernommen. Um die Güte der Simulation zu überprüfen, werden die Simulationsdaten im Weiteren mit experimentellen Ergebnissen verglichen und evaluiert.

Nachfolgend werden die Grundlagen der Simulation erläutert, die Ergebnisse der Simulation vorgestellt und zu Validierungszwecken mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Zum numerischen Lösen der verwendeten Gleichungen wurde das Programm COMSOL Multiphysics® (Comsol Multiphysics GmbH, Göttingen, Deutschland) genutzt.

## 5.1. Thermodynamische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen, die dem Modell zugrunde liegen, vorgestellt. Um die Wärmeausbreitung während der Laserbearbeitung zu beschreiben, wird die Allgemeine Wärmediffusionsgleichung [135] genutzt

$$\rho(T)C_P(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[\kappa(T)\nabla T] + \dot{Q}(x, y, z, t). \quad (5.1)$$

Dabei stellen  $\rho(T)$  die Dichte des Materials,  $T$  die Temperatur,  $C_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $t$  die Zeit,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit des Materials und  $\dot{Q}$  den Wärmefluss im Volumen dar.

Im Falle, dass die räumliche Ausdehnung des Laserstahls um einige Größenordnungen größer ist als die Absorptionstiefe des Laserlichtes, kann eine Wärmediffusion in der horizontalen Ebene ( $x, y$ ) vernachlässigt [13] werden. Da der verwendete Laserspot ( $29 \mu m$ ) nur drei Größenordnungen größer ist als die Absorptionstiefe, wurde im Anhang A.3 ein 2D-Modell entwickelt und das Temperaturprofil mit der 1D Simulation verglichen. Dieser Vergleich zeigte eine vernachlässigbar kleine Abweichung des 1-D Modells, so dass die Abschätzung nach Baeri et al. für das hier betrachtete System zutrifft. Somit kann die Gleichung 5.1 weiter vereinfacht werden:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho(T)C_P(T)} \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \left( \kappa(T) \frac{1}{\rho(T)C_{P,eff}(T)} \right) \dot{Q}(z, t). \quad (5.2)$$

$C_{p,eff}(T)$  bezeichnen die temperaturabhängige effektive spezifische Wärmekapazität, die über die Schmelztemperatur  $T_M$  in folgender Gleichung definiert wird:

$$C_{p,eff}(T) = \begin{cases} C_{p,Fest} & T < T_M \\ C_{p,Fest} + \frac{\partial H(T-T_M)}{\partial T} L_m & T = T_M \\ C_{p,Fluessig} & T > T_M \end{cases} \quad (5.3)$$

$C_{p,Fest}$  und  $C_{p,Fluessig}$  bezeichnet jeweils die effektive spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers, beziehungsweise die effektive spezifische Wärmekapazität eines flüssigen Materials, da sich die spezifische Wärmekapazität eines Materials am Phasenübergang ändert. Bei Erreichen der Schmelztemperatur  $T_M$  wird der thermische Übergangswiderstand des Materials berücksichtigt, indem die latente Wärme  $L_m$  zu  $C_{p,Fest}$  hinzuaddiert wird. Dies wird in der Simulation durch die Multiplikation einer Sprungfunktion  $\frac{\partial H(T-T_M)}{\partial T}$  mit der latenten Wärme  $L_m$  umgesetzt, die jedoch zur Vermeidung von Konvergenzproblemen beim numerischen Lösung der Differentialgleichung in einem Bereich von  $\pm 10K$  um den Schmelzpunkt herum geglättet wird.

Der Wärmefluss im Volumen des Materials  $\dot{Q}(z, t)$ , der durch eine Bestrahlung mit einem Laser erzeugt wird, kann unter der Annahme einer homogen Absorption der Laserstrahlung mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2.10) beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.1.1). Um den Anteil der absorbierten Laserstrahlung innerhalb eines infinitesimal kleinen Volumenabschnittes als Wärmefluss zu beschreiben, muss das Lambert-Beersche Gesetz nach der Eindringtiefe ( $z$ ) differenziert werden:

$$\dot{Q}(x, z, t) = -\alpha I(x, t) (1 - R) e^{-\alpha z}. \quad (5.4)$$

Dabei ist  $I(z, t)$  die zeit- und ortsabhängige Laserintensität,  $R$  die Oberflächen-Reflektivität und  $\alpha$  der material- und wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Die bei der Verflüssigung eines Materials einhergehende Änderung der Reflektivität [12] wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$R(T) = R_l H(T) + R_s (1 - H(T)). \quad (5.5)$$

$R_l$  und  $R_s$  stellen dabei die Oberflächenreflektivität eines Materials in flüssiger und fester Form dar. Der Übergang zwischen den beiden unterschiedlichen Reflexionswerten wird mittels einer Sprungfunktion

$$H(T) = \begin{cases} 0 & T < T_M \\ 1 & T > T_M \end{cases} \quad (5.6)$$

realisiert.

Die zeitabhängige Laserintensität  $I(z, t)$  kann durch eine Multiplikation der normalisierten zeitlichen Intensität  $L_{t,norm}$  mit der räumlichen Intensitätsverteilung in Bearbeitungsrichtung  $L_{s,norm}$ , multipliziert mit der Laserpulsenergie  $E_P$  und geteilt durch die Breite, in diesem Fall  $10^{-2}$  m, des genutzten Laserstrahles, beschrieben werden:

$$I(x, t) = \frac{L_{t,norm} \cdot L_{s,norm} \cdot E_P}{10^{-2} \text{ m}}. \quad (5.7)$$

Die Parameter  $L_{t,norm}$ ,  $L_{s,norm}$  und  $E_P$  werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

Der Energieverlust durch Konvektion und Strahlung an der Grenzfläche Atmosphäre zu Festkörper wird durch die Randbedingungen

$$Verlust_{Konvektion} = \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} = h (T_U - T) \quad (5.8)$$

und

$$Verlust_{Strahlung} = \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} = \epsilon k (T_U^4 - T^4) \quad (5.9)$$

beschrieben [37]. Dabei beschreibt der Term  $\frac{\partial T(z, t)}{\partial z}$  die Änderung der Temperatur im rechten Winkel zur Probenoberfläche.  $T_U$  ist die Temperatur der die Probe umgebenden Atmosphäre,  $h$  der Wärmeübergangskoeffizient,  $\epsilon$  der thermische Emissionsgrad und  $k$  die Stefan-Boltzmann-Konstante [37].

Im Folgenden wird näher auf die Laser- sowie Material-Parameter eingegangen, die zum Lösen der in diesem Kapitel vorgestellten Wärmediffusionsgleichung benötigt werden.

## 5.2. Laser- und Material-Parameter

Für das Lösen der in Kapitel 5.1 vorgestellten Wärmediffusionsgleichungen müssen sowohl die optischen Eigenschaften des verwendeten Lasers als auch die spezifischen thermischen und optischen Eigenschaften der Siliziumnanopartikelschicht bestimmt werden.

### 5.2.1. Modellierung der Intensitätsverteilung des KrF-Lasers

Auf Grund der Pulsdauer  $T_{Puls} = 6,2$  ns (FWHM) des verwendeten Excimerlasers, kommt es zu einer schnellen Änderung der Laserenergiedichte auf der Oberfläche der Probe, so dass der Wärmeabtransport ins Material hinein erst mit fortlaufender Simulationszeit relevant wird. Die Temperatur der oberflächennahen Schichten folgen also im ersten Simulationsabschnitt dem zeitlichen Verlauf der Laserenergiedichte auf der Probe. Daher ist laut Darif et al. eine genaue Modellierung des zeitlichen und räumlichen Verlaufes des Laserpulses auf der Probenoberfläche notwendig [42]. Dazu wurden der zeitliche (Abbildung 5.1 a)) und räumliche (Abbildung 5.1 b)) Verlauf des Laserprofils auf der Probe bestimmt und modelliert. Der zeitliche Verlauf des Laserpulses wurde von der Firma ATL Lasertechnik GmbH in Wermelskirchen (Deutschland) gemessen und kann mit der folgenden Log-Normal-Verteilung beschrieben werden (vgl. Abbildung 5.1 a)):

$$L_{t,norm} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma t} \exp \left( -\left( \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right) - \mu}{2\sigma} \right)^2 \right) \quad (5.10)$$

wobei  $A = 1$  die normalisierte Fläche unter der Kurve,  $\sigma^2 = 0.137$  die Varianz,  $\mu = 16.66$  den Mittelwert der Log-Normal-Verteilung und  $t$  die Zeit mit  $t_0 = 1$  darstellt.

Abbildung 5.1 b) zeigt die räumliche Verteilung der Intensität in Bearbeitungsrichtung; diese wurde mit einer Metrolux ML3744OF (Metrolux GmbH, Göttingen, Deutschland) Strahlprofil-Kamera aufgenommen und ihr Verlauf mit Gleichung 5.11 anhand zweier superpositionierter Gaußfunktionen beschrieben:

$$L_{s,norm} = \frac{A_1}{2\sigma_1\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp \left( -2\left( \frac{x-\mu_{c1}}{2\sigma_1} \right)^2 \right) + \frac{A_2}{2\sigma_2\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp \left( -2\left( \frac{x-\mu_{c2}}{2\sigma_2} \right)^2 \right) \quad (5.11)$$

Die Variablen  $A_1 = 0,1257$  und  $A_2 = 0,8743$  stehen dabei für die normalisierte Fläche unter der Kurve,  $\mu_{c1} = 45 \mu\text{m}$  und  $\mu_{c2} = 84,61 \mu\text{m}$  für den Mittelwert der Gaußfunktionen sowie

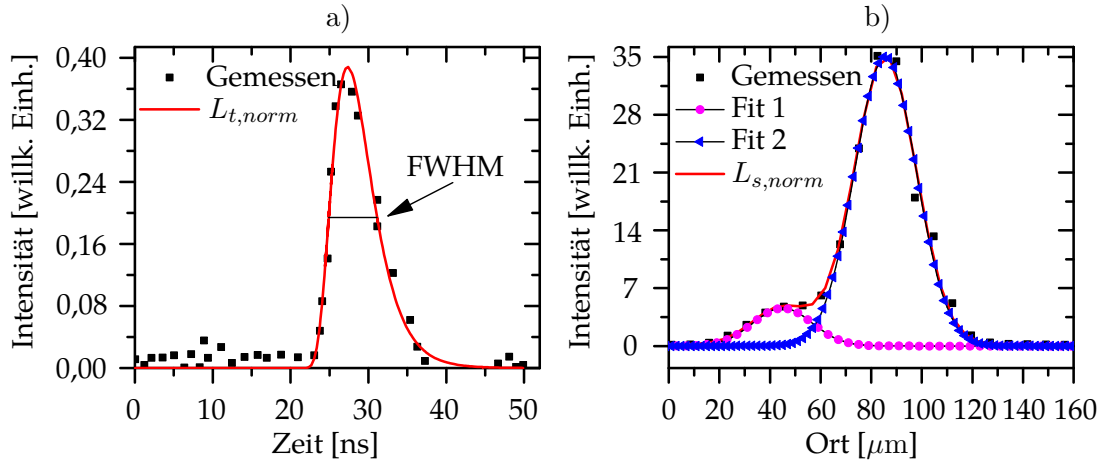


Abbildung 5.1.: (a) Zeitliches Verhalten des Laserpulses. Die schwarzen Rechtecke zeigen die gemessenen Daten, die rote Kurve den Fit einer Log-Normal-Funktion an die Messdaten. (b) Räumliches Verhalten des Laserpulses im Querschnitt. Die schwarzen Rechtecke zeigen die Messwerte, die blauen Dreiecke und rosa Kreise zeigen die Beiträge der einzelnen simultan angepassten Gaußfunktionen an die Messdaten. Die rote Kurve ist eine Kombination der beiden Gaußschen Anpassungen (aus [31]).

$\sigma_1 = 11,71 \mu\text{m}$  und  $\sigma_2 = 12,16 \mu\text{m}$  für die jeweiligen Standardabweichungen der Gaußfunktionen. Aus den Gleichungen 5.7, 5.10, 5.11 und der mittels eines HP50 Pyrometers (Werner Bohmeyer Sensor- und Lasertechnik, Neuhagen bei Berlin, Deutschland) bestimmten Pulsenergie  $E_{Puls}$  des Laserstrahls, kann nun die zeit- und ortsabhängige Strahlungsintensität  $I(z, t)$  mit Hilfe von Gleichung 5.7 modelliert werden.

Im Folgenden Abschnitt wird auf die für die Modellierung notwendigen thermischen und optischen Eigenschaften der Nanopartikelschicht eingegangen.

### 5.2.2. Thermische und optische Eigenschaften unbearbeiteter Nanopartikelschichten

Zur Beschreibung der Veränderung der optisch eingekoppelten Strahlung ins Material wird wie in Gleichung 5.4 und 5.5 gezeigt der wellenlängenabhängige Reflexionsgrad am Luft-Probenoberflächen-Übergang benötigt. Dazu wird mit Hilfe eines Perkin-Elmer Lambda 900 der Firma Waltham, MA, Vereinigte Staaten eine UV-VIS Spektroskopie einer 380 nm dicken Nanopartikelschicht auf einem Silizium-Substrat im Wellenlängenbereich zwischen 190 nm und 3.300 nm gemacht. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Reflexionsgrad  $R_{NP}$  bei der verwendeten Laserwellenlänge von 248 nm, hervorgehoben durch die schwarze gepunktete Linie in Abbildung 5.2, liegt bei 19,2%. Da es beim Aufschmelzen bzw. Wiedererstarren der Schicht zu einer Änderung des Reflexionsgrades



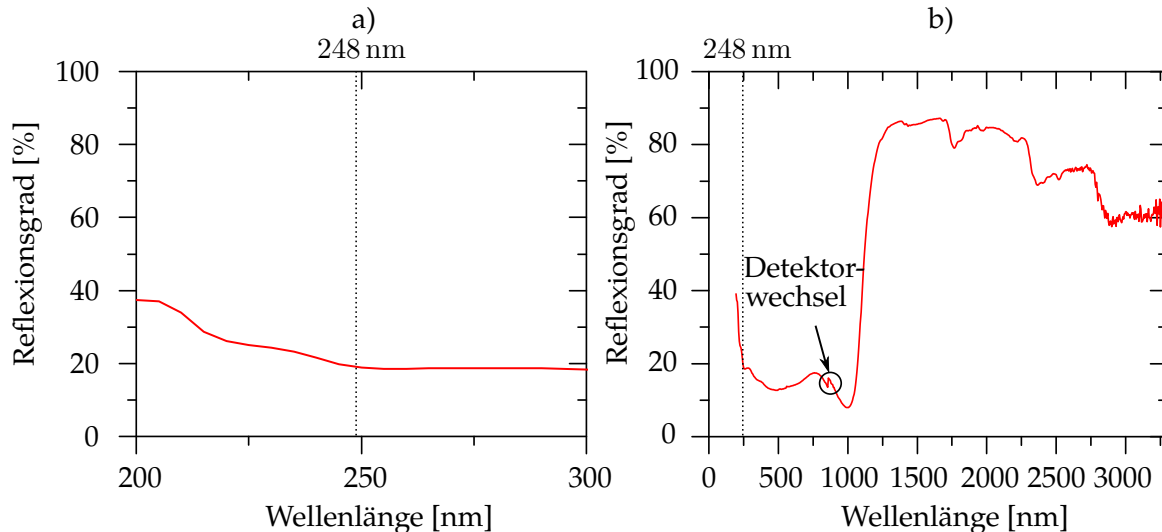


Abbildung 5.2.: UV-VIS Reflexionsmessung einer 380 nm dicken, mittels Rotationsbeschichtung auf einem Siliziumwafer aufgetragene Siliziumnanopartikelschicht, im Wellenlängen-Bereich: a) zwischen 200 nm und 300 nm und b) zwischen 190 nm und 3.300 nm. Die für die Modellierung benötigte Reflexion von 19,2% bei 248 nm wird durch die schwarze gepunktete Linie hervorgehoben. Die Messungen wurde mit Hilfe von Frau M.Sc. Franziska Muckel am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

kommt, muss dieser während der Simulation in Abhängigkeit der vorliegenden Phase geändert werden. Die dazu benötigten Reflexionsgrade bei 248 nm von  $R_{a_{Si}} = 64,6\%$  für amorphes Silizium [4],  $R_{c_{Si}} = 67,6\%$  für kristallines Silizium [4] und  $R_{li_{Si}} = 72\%$  für flüssiges Silizium [151] wurden der Literatur entnommen worden.

Das eingekoppelte Laserlicht wird oberflächennah absorbiert und, wie in Kapitel 2 beschrieben, in Wärme umgewandelt. Die so eingebrachte Wärme diffundiert innerhalb der Nanopartikelschicht, was mit Hilfe der Wärmediffusionsgleichung 5.1 modelliert wird. Der hier verwendete Laserstrahl weist eine Ausdehnung von  $29\ \mu\text{m}$  in Bearbeitungsrichtung (x) und orthogonal dazu eine Breite (y) von 10 mm auf (vgl. Kap. 4.1). Die Absorptionstiefe bei einer Wellenlänge von 248 nm beträgt in einer homogenen Siliziumschicht nur 5,52 nm (vgl. Kap. 2.1.3). Da die Nanopartikel einen mittleren Durchmesser von 128 nm aufweisen und damit deutlich größer als die Absorptionstiefe sind, wird davon ausgegangen, dass sämtliche Laserstrahlung in der ersten Nanopartikelschicht absorbiert wird. Ein Eindringen der Laserstrahlung durch Poren in der Nanopartikelschicht wird vernachlässigt. Aufgrund der geringen Absorptionstiefe ist die Voraussetzung nach Baeri et al. [13], dass die Absorptionstiefe viel kleiner sein muss als die räumliche Ausdehnung des Laserspots, um einen Eindimensionalen Simulationsansatz wählen zu können, erfüllt (Vgl. Kapitel 5.1); somit kann Gleichung 5.2 zur Beschreibung der Wärmediffusion verwendet werden.

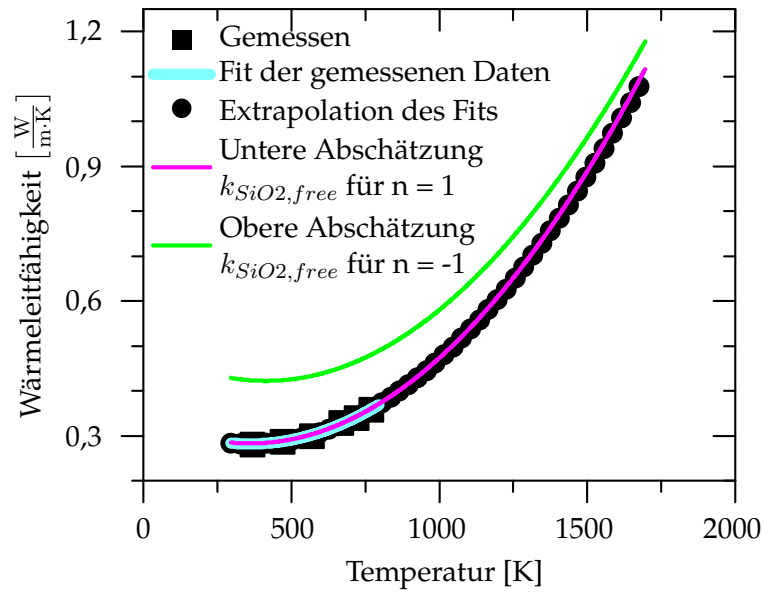


Abbildung 5.3.: Wärmeleitfähigkeit eines aus Siliziumnanopartikeln gepressten Grünlings zwischen 300 K und 1.700 K. Die schwarzen Quadrate zeigen die mittels der Laserflash-Methode, gemessene thermische Leitfähigkeit. Die blaue Linie steht für den Fit an die gemessenen Daten, die schwarz gepunktete Linie für die Extrapolation der Anpassung. Die Linien in magenta und grün zeigen die obere ( $n=-1$ ) und untere ( $n=1$ ) Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit einer siliziumdioxidfreien Nanopartikelschicht. Der Parameter  $n$ , mit  $-1 \leq n \leq 1$ , beschreibt die Topologie der Materialien im Grünkörper.

Zum Lösen der transienten eindimensionalen Wärmediffusionsgleichung 5.2 müssen die folgenden Materialparameter der Nanopartikelschicht bestimmt werden: die Dichte  $\rho_{np}(T)$ , die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{np}$  der Nanopartikelschicht.

Um die Wärmeleitfähigkeit der Nanopartikelschicht zu bestimmen, werden Nanopartikel mit einer Kraft von 26 kN zu einem sogenannten Grünkörper verpresst. Der Grünkörper weist eine geometrische Dichte von  $842 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  auf, die mittels seiner Masse und den geometrischen Abmessungen bestimmt wurde. Dies entspricht einer Porosität von 66,6%, was laut Lechner et al. [103] mit der Porosität von 60%-70% einer mittels Schleuderbeschichtung hergestellten Siliziumnanopartikelschicht, übereinstimmt. Mit Hilfe der Laserflash-Methode kann die thermische Diffusivität des Grünkörpers bestimmt werden, sodass aus Gleichung 3.2 die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden kann (vgl. Kapitel 3.1). Die so ermittelte Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers wird für die Simulation als Näherung für die Wärmeleitfähigkeit der Nanopartikel-Dünnschicht genutzt.

Abbildung 5.3 zeigt die Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers. Die schwarzen Quadrate zeigen die gemessene Wärmeleitfähigkeit zwischen 300 K und 800 K. Apparatur-bedingt war

eine Messung der Wärmeleitfähigkeit bis zum Schmelzpunkt der Nanopartikel nicht möglich. Um die Wärmeleitfähigkeit trotzdem bis zum Schmelzpunkt bei 1.683 K zu beschreiben, wurden die gemessenen Daten daher mit einer Polynomialfunktion zweiter Ordnung angepasst

$$\kappa_{gb} = 4,6 \cdot 10^{-7} T^2 - 3,35 \cdot 10^{-4} T + 0,34 \quad (5.12)$$

und bis zu einer Temperatur von 1.700 K extrapoliert (gepunktete schwarze Linie).

Jeder einzelne Nanopartikel ist von einer 5 Å bis 20 Å dicken Siliziumdioxidhülle umgeben [141] [132], die bei Kontakt mit der Atmosphäre während des Herstellungsprozesses und der Prozessierung, sowie in der Ethanol-Dispersion entsteht (vgl. Kapitel A.2.1). Dieser Siliziumdioxidanteil im unbehandelten Nanopartikelgrünkörper führt bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit zu einem Fehler, da während der Prozessierung siliziumdioxidfreie Nanopartikel zur Laserbearbeitung verwendet werden. Diese zeigen während des Aufschmelzens eine verbesserte Benetzung (vgl. Kapitel 2.2) des Substrates und führen so zu homogenen Schichten [115]. Eine Entfernung der Oxidschicht durch Flusssäure (HF) wie sie bei der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln verwendet wird, ist bei dem hier verwendeten Grünkörper nicht möglich, da der Grünkörper in der HF zerfallen würde. Auch eine Behandlung der Nanopartikel mit Flusssäure vor dem Pressen des Grünkörpers ist nicht möglich, da die Partikel wieder oxidieren würden bevor die Messung der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt werden kann. Um trotzdem die Wärmeleitfähigkeit einer oxidfreien Nanopartikelschicht  $\kappa_{SiO_2\_free}$  zu approximieren, wird im Folgenden aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{gb}$  die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{SiO_2\_free}$  abgeleitet.

Im Prinzip besteht der Grünkörper aus zwei verschiedenen Materialien: Silizium und Siliziumdioxid, sowie mit Luft gefüllte Poren. All diese Materialien haben eine spezifische Wärmeleitfähigkeit, die analog zur elektrischen Leitfähigkeit, jeweils einen Anteil zur Gesamtwärmeleitfähigkeit beitragen [8]. Daraus ergibt sich die allgemeine Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers  $\kappa_{gb}$  zu

$$\kappa_{gb}^n = \nu_{Si} \kappa_{nano\_Si}^n + \nu_{SiO_2} \kappa_{SiO_2}^n + \nu_{pore} \kappa_{pore}^n \quad (5.13)$$

mit

$$\nu_{Si} + \nu_{SiO_2} + \nu_{pore} = 1. \quad (5.14)$$

$\nu_{Si}$ ,  $\nu_{SiO_2}$  und  $\nu_{pore}$  stehen für den Volumenanteil von Si,  $SiO_2$  und den Poren, während  $\kappa_{nano\_Si}$ ,  $\kappa_{SiO_2}$  und  $\kappa_{pore}$  für deren Wärmeleitfähigkeit steht. Der Parameter  $n$  beschreibt die Topologie der Materialien im Grünkörper. Dabei steht der Fall  $n = 1$  für eine reine Parallelschaltung der Materialien und  $n = -1$  für eine Reihenschaltung der Materialien. Unter der Annahme  $\kappa_{pore} = 0$  ist es daher möglich eine obere und untere Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von Siliziumdioxidfreien-Partikeln zu treffen. Für  $n = 1$ , was einer durchgehenden Perkulation des Siliziums entspricht, ergibt sich  $\kappa_{gb}$  aus Gleichung 5.13 und 5.14 zu

$$\kappa_{gb} = (1 - \nu_{Si} - \nu_{pore}) \kappa_{nano\_Si} + \nu_{SiO_2} \kappa_{SiO_2}. \quad (5.15)$$

Ist der Oxidanteil  $\nu_{SiO_2}$  bekannt, kann aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{gb}$  die zu erwartende Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{SiO_2\_freeParallel}$  abgeschätzt werden, indem die Differenz der Wärmeleitfähigkeit von nanokristallinem Silizium und Siliziumdioxid, multipliziert mit dem Volumenanteil des Siliziumdioxids zu der gemessenen Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers hinzuaddiert wird:

$$\kappa_{SiO_2\_freeParallel} = \underbrace{(1 - \nu_{SiO_2} - \nu_{pore}) \kappa_{nano\_Si} + \nu_{SiO_2} \kappa_{SiO_2}}_{\kappa_{gb}} + \nu_{SiO_2} (\kappa_{nano\_Si} - \kappa_{SiO_2}). \quad (5.16)$$

Um  $\kappa_{SiO_2\_freeParallel}$  aus Gleichung 5.16 zu berechnen, wurden folgende Annahmen getroffen: Die Wärmeleitfähigkeit eines einzelnen siliziumdioxidfreien Nanopartikels wird durch die Verwendung der Wärmeleitfähigkeit von nanokristallinem Silizium  $\kappa_{Nano\_Si}$  (Abbildung 5.4) [183] mit einer Korngröße von 30 nm angenähert, da die verwendeten 128 nm großen Nanopartikel aus vier bis fünf hart agglomerierten (vgl. Kapitel A.2.1) kleineren Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 25 nm bis 30 nm bestehen und somit polykristallin sind [188] [85]. Im Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Nanopartikel kugelförmig und von einer 1 nm Siliziumdioxidhülle umgeben sind [141], was im Bereich des in der Literatur angegebenen Oxidhüllendicke von 5 Å bis 20 Å liegt [141] [132]. Diese Annahme führt zu einem Siliziumdioxid-Anteil von  $\nu_{SiO_2}$  von 4,61%. Die daraus folgende untere Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit einer oxidfreien Schicht ist in Abbildung 5.3 als Kurve in magenta dargestellt.

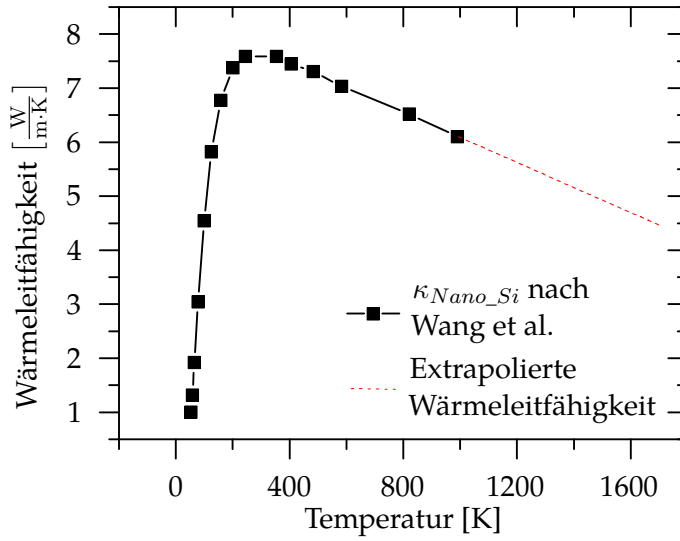


Abbildung 5.4.: Wärmeleitfähigkeit von nanokristallinem Silizium nach Wang et al. (schwarzen Quadrate) [183]. Die rote gestrichelte Linie zeigt die Extrapolation der Wärmeleitfähigkeit nach Wang et al. bis zum Schmelzpunkt von Silizium bei 1683 K.

Analog zu der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{SiO_2\_freeParallel}$  als untere Abschätzung kann die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{SiO_2\_freeSerie}$  als obere Abschätzung aus den Gleichungen 5.13 und 5.14 für  $n=-1$  hergeleitet werden

$$\frac{1}{\kappa_{gb}} = (1 - \nu_{Si} - \nu_{pore}) \frac{1}{\kappa_{nano\_Si}} + \nu_{SiO_2} \frac{1}{\kappa_{SiO_2}}. \quad (5.17)$$

Analog zum Fall  $n=1$  ergibt sich daraus

$$\frac{1}{\kappa_{SiO_2\_freeSerie}} = \underbrace{(1 - \nu_{SiO_2} - \nu_{pore}) \frac{1}{\kappa_{nano\_Si}} + \nu_{SiO_2} \frac{1}{\kappa_{SiO_2}}}_{\kappa_{gb}} + \nu_{SiO_2} \left( \frac{1}{\kappa_{nano\_Si}} - \frac{1}{\kappa_{SiO_2}} \right). \quad (5.18)$$

Die daraus folgende obere Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit einer oxidfreien Nanopartikelschicht ist in Abbildung 5.3 als grüne Kurve dargestellt.

Die reale Anordnung von Si, SiO<sub>2</sub> und den Poren liegt in einer Mischung aus einer Reihen- und Parallelanordnung. Daher liegt die reelle Wärmeleitfähigkeit zwischen den beiden Grenzfällen; der geringe Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit zwischen den beiden Grenz-

fällen könnte am geringen Volumenanteil (4,61%) vom Siliziumdioxid liegen. Für die Simulation wird auf Grund des geringen Unterschiedes zwischen den beiden Grenzfällen im Weiteren die untere Abschätzung für den Fall  $n=1$  genutzt.

Neben der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  der Nanopartikelschicht werden zum Lösen der eindimensionalen transienten Wärmediffusionsgleichung 5.2 die Dichte  $\rho_{np}(T)$  sowie die spezifische Wärme  $C_{p\_NP}$  benötigt. Auf Grund der bekannten Schichtporosität von ca. 65% [103], kann  $\rho_{np}(T)$  zu  $882 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  abgeschätzt werden. Für  $C_{p\_NP}$  kann laut Tan et al. näherungsweise die Wärmekapazität von Silizium als Festkörper verwendet werden [174], da es bei Pulvern aus Nanopartikeln größer als 25 nm keine oder nur vernachlässigbar geringe Abweichungen zum Wert von Festkörpern gibt. Abbildung 5.5 zeigt die Wärmekapazität von Silizium in Abhängigkeit der Temperatur nach [111]. Zur Extrapolation der Wärmekapazität zwischen den Literaturdaten ist eine kubische Anpassung an die Daten verwendet worden (rote Linie).

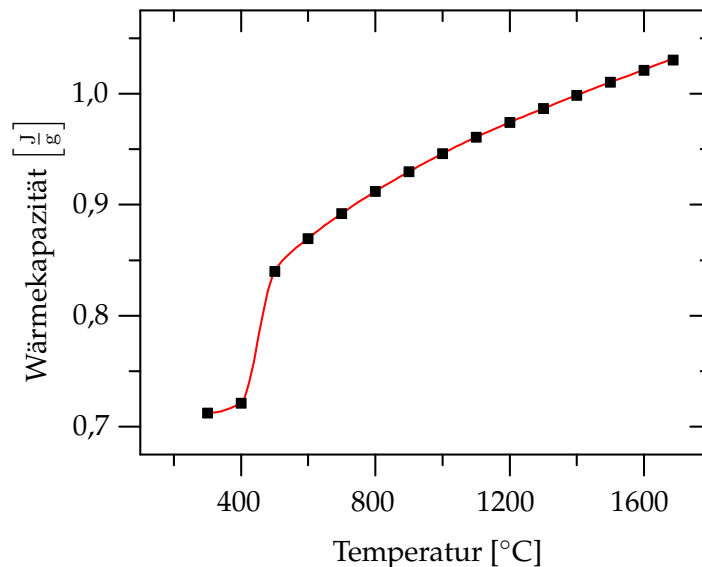


Abbildung 5.5.: Die schwarzen Quadrate zeigen die Wärmekapazität von Silizium bzw. nanokristallinem Silizium in Abhängigkeit der Temperatur nach [111]. Die rote Kurve ist der kubische Abschnittsfit an die Literaturdaten.

Da bekannt ist, dass sich der Schmelzpunkt von Nanopartikeln im Vergleich zu Bulk-Material unterscheiden kann, wurde der Schmelzpunkt der Nanopartikel mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (vgl. Kapitel 3.4) an einer losen Pressung aus 5 mg Siliziumnanopartikeln bestimmt. Die Messung ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Der Peak mit einem Maximum bei 1.683 K im abgebildeten Differenzsignal zwischen dem Halter mit der Nanopartikelprobe und einem Referenzhalter entsteht durch die latente Wärme, die be-

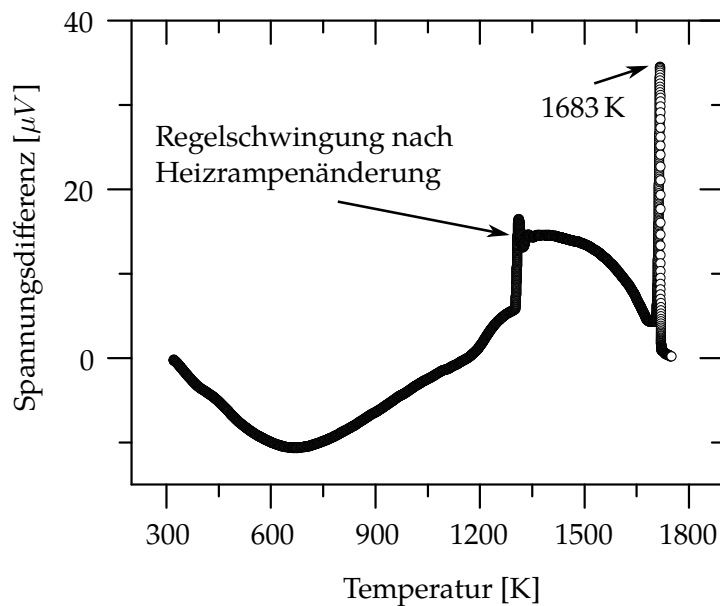


Abbildung 5.6.: Dynamische Differenzkalorimetrie einer lockeren Pressung aus 5 mg Siliziumnanopartikeln. Die Flanke und Überschwinger bei 1000 K sind auf eine Regelschwungung nach einer Heizrampenänderung zurückzuführen. Der Peak bei 1683 K zeigt die Schmelztemperatur der Probe. Die Messung wurde am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen mit Hilfe von Herrn Niels Petermann aufgenommen

nötigt wird, die Siliziumnanopartikel aufzuschmelzen (vgl. Kapitel 3.4) und zeigt somit den Schmelzpunkt der Nanopartikel. Auf Grund der harten Agglomeration der Nanopartikel ist die gemessene Schmelztemperatur  $T_m$  der Nanopartikel vergleichbar mit der von makroskopischem Silizium ( $T_{m\_Si} = 1.687 \text{ K}$ ) [111], wie es bereits auf Grund der harten Agglomeration der Nanopartikel und der Arbeit von Schierning et al. zu erwarten gewesen ist [142]. Die Abweichung um 4 K vom Literaturwert für Silizium liegt innerhalb der Messtoleranz der Apparatur.

Im Folgenden Abschnitt werden die weiteren zur Modellierung des Laserprozesses benötigten Materialparameter, die der Literatur entnommen wurden, vorgestellt.

### 5.2.3. Materialeigenschaften von Silizium

Zum Lösen der in Kapitel 5.1 vorgestellten Wärmediffusionsgleichung müssen zuzüglich zu den bereits vorgestellten Parametern, weitere Materialeigenschaften von Silizium bekannt sein. Diese wurden aus der Literatur entnommen und hier zusammengefasst.

Abbildung 5.7 zeigt die temperaturabhängige Dichte von Silizium  $\rho_{Si}$  und flüssigem Silizium  $\rho_{li-Si}$  nach [55] und [111], die zum Lösen der Wärmediffusionsgleichung 5.2 benötigt wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte von Silizium linear zu, um im Schmelzpunkt wieder sprunghaft anzusteigen. Die Kreise in magenta zeigen die lineare Extrapolation der Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Silizium. Die Wahl der linearen Extrapolation der Messwerte basiert auf Molekulardynamik (MD)-Simulationen von Endo et al. [55], die einen linearen Verlauf der Messkurven voraussagen.

Abbildung 5.8 zeigt die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Silizium nach [65] (rote Dreiecke), amorphem Silizium nach Simulation von Webber et al. [185] (schwarze Quadrate) und flüssigem Silizium nach [124] (magenta Kreise), die ebenfalls zum Lösen der Wärmediffusionsgleichung 5.2 benötigt werden. Der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit von kristallinem und flüssigem Silizium zu amorphem bzw. nanopartikulärem Silizium besteht in der deutlich geringeren Anzahl interner Grenzflächen, an denen Phononen gestreut werden können, was zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit führt.



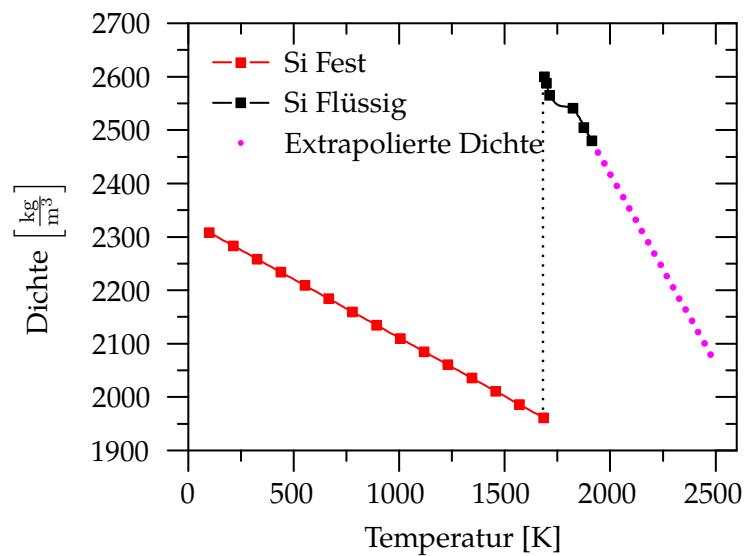


Abbildung 5.7.: Die roten Quadrate zeigen die gemessene Dichte von festem Silizium nach [55] und die schwarzen Quadrate die gemessene Dichte von flüssigen Silizium nach [111]. Die Extrapolation der Dichte für flüssiges Silizium ist in magenta dargestellt. Die gestrichelte schwarze Linie stellt den Sprung der Wärmeleitfähigkeit im Schmelzpunkt dar.

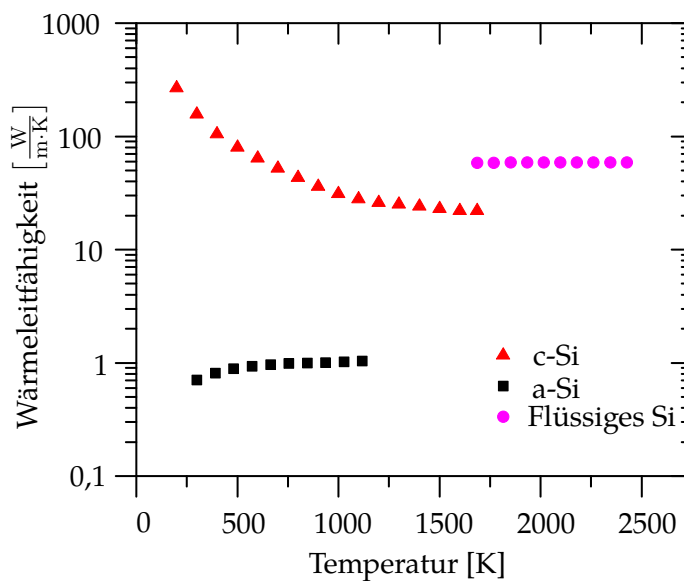


Abbildung 5.8.: Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Silizium nach [65] (rote Dreiecke), amorphem Silizium nach [185] (schwarze Quadrate) und flüssigem Silizium nach [124] (magenta Kreise).

Alle weiteren zum Lösen der Gleichungen in Kapitel 5.1 benötigten Materialeigenschaften sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1.: Materialeigenschaften von kristallinem-, amorphen- und flüssigem-Silizium, SiO<sub>2</sub> und Siliziumnanopartikeln die zum Modellieren der Excimerlaserbearbeitung einer Siliziumnanopartikelschicht auf einem Siliziumwafer benötigt werden.

Formelzeichen	Beschreibung	Wert/Funktion	Quelle
$R_{NP}$	Reflexion NP bei 248 nm	19,2%	
$R_{a-Si}$	Reflexion a-Si bei 248 nm	58%	[151]
$R_{c-Si}$	Reflexion c-Si bei 248 nm	67,6%	[4]
$R_{li-Si}$	Reflexion flüssiges Si bei 248 nm	72%	[151]
$L_m$	Latente Wärme	$1.789,42 \frac{J}{g}$	[111]
$\kappa_{SiO_2}$	Wärmeleitfähigkeit von SiO <sub>2</sub>	$1,4 \left[ \frac{W}{m \cdot K} \right]$	[173]
$C_{pa-si}$	Wärmekapazität a-Si	$952 \frac{J}{kg \cdot K} + \frac{171 \cdot T}{865} \frac{J}{kg \cdot K}$	[125]
$T_m$	Schmelzpunkt der Nanopartikel	1.683 K	
$T_{m-c-Si}$	Schmelzpunkt c-Si	1.440 K	[125]
$T_{m-a-Si}$	Schmelzpunkt a-Si	1.687 K	[111]
$\alpha_{c-Si}$	Optischer Absorptionskoeffizient c-Si @ 248 nm	$1,81 \cdot 10^8 \frac{1}{m}$	[4]
$\alpha_{a-Si}$	Optischer Absorptionskoeffizient a-Si @ 248 nm	$1,75 \cdot 10^8 \frac{1}{m}$	[4]
$\alpha_{li-Si}$	Optischer Absorptionskoeffizient flüssiges Si @ 248 nm	$1,46 \cdot 10^8 \frac{1}{m}$	[29]
$E_D$	Laserenergiedichte	$0,6 \frac{J}{cm^2}$	
$d_{NP}$	BET Nanopartikeldurchmesser	128 nm	[31]
$k_{SB}$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,67 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{W}{m^2 \cdot K^4} \right]$	[111]
$\epsilon_{Si}$	Thermischer Emissionsgrad Silizium	$0,2662 + 1,86T^{-0,1996} \exp \frac{-1,0359 \cdot 10^{25}}{T^{8,8328}}$	[180]
$\epsilon_{li-Si}$	Thermischer Emissionsgrad flüssiges Silizium	0,3	[180]

### 5.3. Umsetzung der Simulation in COMSOL Multiphysics®

Um die im Kapitel 5.1 beschriebene Wärmediffusionsgleichung mittels eines Computerprogrammes zu lösen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm COMSOL Multiphysics® genutzt. Diese Software ermöglicht es, partielle Differentialgleichungen mittels der Finite-Elemente-Methode (FEM) zu lösen [97]. Die FEM ist vielfältig einsetzbar und wird zur Lösung vieler physikalischer Probleme genutzt. Dabei wird ein Bauteil in eine endliche (finite) Anzahl von Elementen zerlegt (Diskretisierung). Für jedes dieser diskretisierten Elemente, also jeden finiten Bereich, werden möglichst einfache Ansatzfunktionen zur Beschreibung des physikalischen Verhaltens angesetzt. Werden diese Ansatzfunktionen zusammen mit den Anfangs-, Rand- und Übergangsbedingungen in die zu lösende Differentialgleichung eingesetzt, wird ein Gleichungssystem generiert, das üblicherweise numerisch gelöst wird. Dabei hängt die Größe des Gleichungssystems und der damit verbundene Rechenaufwand mit der Anzahl der finiten Elemente zusammen [97] [167].

Die grundlegenden Gleichungen für den Wärmetransport sind bereits in COMSOL Multiphysics® hinterlegt und können so sehr einfach in Modelle integriert werden. Zum Lösen der Gleichungen müssen die in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Materialparameter in die COMSOL Multiphysics®-eigene Materialdatenbank übertragen und die gewünschte Geometrie im Geometrieditor erstellt werden. Abbildung 5.9 a) zeigt die verwendete Probengeometrie im Querschnitt; auf einem Silizium-Substrat ist eine 350 nm dicke Siliziumnanopartikelschicht aufgebracht. Abbildung 5.9 b) zeigt die Umsetzung in ein eindimensionales Modell nach Baeri et al. [13] (vgl. Kapitel 5.2.2).

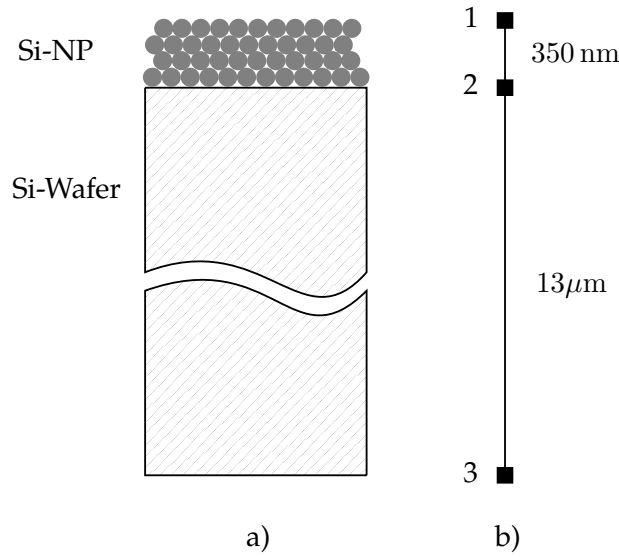


Abbildung 5.9.: Schematischer Aufbau der Probengeometrie mit a) der reellen Schichtfolge in zwei Dimensionen und b) Umsetzung auf ein eindimensionales Modell in COMSOL Multiphysics®. Zwischen den Punkten 1 und 2 werden die Materialeigenschaften von Siliziumnanopartikeln (Si-NP) angenommen, zwischen den Punkten 2 und 3 die von kristallinem Silizium.

Da die in COMSOL Multiphysics® hinterlegte Wärmediffusionsgleichung nur allgemeine Wärmequellen  $Q(t)$  berücksichtigen kann, wird der Energieeintrag des Excimerlasers wie in Gleichung 5.4 beschrieben in einen Wärmefluss  $\dot{Q}$  umgewandelt. Zur Vereinfachung des Modells und daraus folgend einer Reduzierung der Berechnungszeit wird der Wärmeeintrag durch den Laser auf 50 ns begrenzt. Wie in Abbildung 5.1 a) gezeigt ist der Laserpuls auf Grund der Pulslänge von 6,4 ns zu diesem Zeitpunkt annähernd auf 0 abgefallen. Die zeitliche Begrenzung des Laserpulses wird in COMSOL Multiphysics®, wie bei allen Übergängen in COMSOL Multiphysics® (z.B. bei Phasenänderungen etc.), mit einer Sprungfunktion  $Pulsende(t)$  umgesetzt;

$$Pulsende = \begin{cases} 1 & t \leq 50 \text{ ns} \\ 0 & t > 50 \text{ ns} \end{cases}. \quad (5.19)$$

Da diese Funktion an der Sprungstelle nicht stetig ist, wird die Sprungfunktion, zur Vermeidung von Konvergenzproblemen beim numerischen Lösen der Differentialgleichung, in einem Bereich von  $\pm 0,5 \text{ ns}$  um den Sprungpunkt herum geglättet. Bei dieser Glättung wird der Bereich um die Sprungstelle herum automatisch von COMSOL Multiphysics® durch ein stetiges Polynom höherer Ordnung approximiert [62].

Die geringe Absorptionstiefe der mittels KrF-Lasers erzeugten Laserstrahlung (vgl. Kapitel 5.2.2) führt zu einer lokalen oberflächennahen Erwärmung der Probe. Daher erfolgt der Energieverlust in einem hohen Maße durch Oberflächeneffekte wie Konvektions- und Strahlungsverluste [24] [59]. Diese Effekte werden mit Hilfe der Gleichungen 5.8 und 5.9 in einer COMSOL Multiphysics® eigenen Randbedingung für Punkt 1 (vgl. Abbildung 5.9 b)) berücksichtigt. Die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $h$  erfolgt automatisch durch COMSOL Multiphysics® unter der Annahme einer 100 mm durchmessenden zylindrischen Probenkammer, die mit 10 l Stickstoff pro Minute gespült wird. Da die Probe auf einem metallischen Probenhalter mit hoher Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  liegt und die Probe im Verhältnis zur Eindringtiefe sehr dick ist, wird an der Rückseite der Probe in Punkt 3 eine konstante Temperatur von 300 K als Randbedingung gewählt.

Zur Lösung der Simulation wird die Probengeometrie in kleinere Teilstücke, die sogenannten Finiten-Elemente zerlegt. In jedem Finiten-Element werden die Differentialgleichungen jeweils einzeln gelöst und im Anschluss eine Lösung zwischen zwei Elementen approximiert. Damit eine Lösung möglich ist und eine Approximation erfolgen kann, müssen die Differenzen zwischen den einzelnen Elementen möglichst minimal sein. Dies geschieht durch die Wahl möglichst vieler kleiner Elemente. Wird jedoch eine zu hohe Anzahl von Elementen gewählt, so steigt die Anzahl der zu lösenden Gleichungen überproportional an, und es kommt zu einer erhöhten Berechnungszeit. Daher muss die Anzahl der Elemente an die Simulationsbedingungen angepasst werden.

Für das hier beschriebene Experiment ist die Größe der Teilstücke im Bereich der Probenoberfläche besonders wichtig. In diesem Bereich kommt es bedingt durch die geringe Eindringtiefe des Laserlichtes zu einer sehr schnellen Änderung der Temperatur und somit auch zu großen Differenzen zwischen den einzelnen Finiten-Elementen. Zudem kommt es beim Erreichen der Schmelztemperatur zu einem Phasenwechsel von fest nach flüssig, der mittels geglätteter Sprungfunktionen realisiert wird, der wiederum zu einem Anstieg der Differenzen benachbarter Teilstücke führt. Eine hinreichende Konvergenz der Differentialgleichungen kann, wie sich bei der Durchführung der Simulation gezeigt hat, nur durch eine sehr feinmaschige Wahl der Elemente gewährleistet werden. Daher wird für den Bereich der Siliziumnanopartikel und die ersten 300 nm des Siliziumsubstrates eine Elementgröße von 0,1 nm gewählt. Im restlichen Bereich der Probe wird eine Elementgröße von 150 nm gewählt, da dort mit keinem Phasenübergang oder direkt eingestrahlt Laserlicht zu rechnen ist und es somit im Vergleich mit der Oberfläche zu geringeren Differenzen zwischen den Zellen kommt.

Neben der Wahl der Elementgröße muss auch die Größe der Zeitschritte betrachtet werden, da es während der Berechnung des aktuellen Zeitpunktes zu Zugriffen auf Werte aus vor-

angegangenen Zeitschritten kommt, sodass die Differenzen zwischen den einzelnen Zeitschritten für eine optimale Konvergenz, wie bei der Ortsabhängigkeit minimiert werden müssen. In dem vorliegenden Fall kommt es bei der Energiedichte, sowie der Phasenänderung zu zeitlichen Änderungen im Subnanosekunden-Bereich. Daher wird die maximale Zeitschrittdauer während der ersten 50 ns auf 100 ps beschränkt. Nach diesem Zeitpunkt wird die Zeitschrittsteuerung von COMSOL Multiphysics® übernommen und mittels einer exponentiell wachsenden Funktion erhöht, bis es in einem Zeitschritt zu Konvergenzproblemen kommt, woraufhin die vorherige Zeitschrittweite als maximale Schrittweite genutzt wird.

Auf diese Weise kann nun das Temperaturprofil während eines Laserpulses modelliert werden. Auf Grund der Laserstrahlbreite von  $100\text{ }\mu\text{m}$  in Bearbeitungsrichtung (x-Richtung) (vgl. Abbildung 5.1 b)), und der Verfahrensgeschwindigkeit von  $9,3\text{ mm pro Minute}$  ist jeder einzelne Punkt auf der Probe 50 Laserpulsen mit unterschiedlichen Intensitäten ausgesetzt. Dies ist in Abbildung 5.10 in Abhängigkeit der Prozesszeit schematisch dargestellt. Da die Probe auf Grund der geringen Pulsdauer von  $6,2\text{ ns}$  in Kombination mit einem verhältnismäßig langen "duty cycles" von  $10\text{ ms}$  nach jedem Laserschuss in ein thermisches Gleichgewicht zurückfällt, kann der Einfluss jedes einzelnen der 50 Laserpulse durch eine eindimensionale Simulation beschrieben werden.

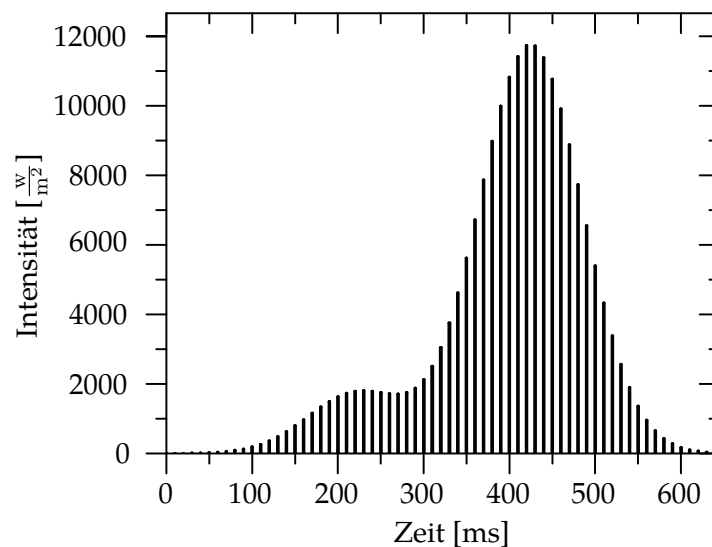


Abbildung 5.10.: Intensitätsverteilung  $I(t)$  während des Laserprozesses für einen festen Punkt auf der Probe

Dazu wird die Schmelztiefe nach jedem Simulationsschritt mit Hilfe eines Matlab (The MathWorks GmbH, Ismaning, Deutschland) Skriptes ermittelt (vgl. Anhang A.4) und falls nötig eine neue Materialstruktur für den nächsten Simulationsschritt erzeugt. Zu diesem

Zweck werden zwei Materialstrukturen berücksichtigt. Wenn die Nanopartikelschicht nur teilweise vom Laser aufgeschmolzen wird (vgl. 5.11 a) und b)), wird in Ermangelung eines geeigneten Impfkristalls eine amorphe Wiedererstarrung der Schmelze angenommen. Für den nächsten Simulationsschritt wird dann, korrespondierend zu der ermittelten Schmelztiefe, eine amorphe Siliziumschicht mit einer Porosität von 0% auf die zurückgebliebenen Nanopartikel aufgesetzt (vgl. 5.11 c)). Auf Grund der Kompaktierung der aufgeschmolzenen Nanopartikelschicht kommt es zu einem Verlust an Schichtdicke. Daher muss die neue Materialstruktur an das vorhandene Rechengitter angepasst werden, da das Rechengitter zwischen den einzelnen Simulationsschritten nicht neu aufgebaut werden kann. Die komplette Materialstruktur wird um den Wert des Kompaktierungsverlustes in Richtung Oberfläche verschoben, so dass der erste Rechengitterpunkt wieder an der Oberfläche der Materialstruktur liegt. Die dadurch nicht zugewiesenen Gitternetzpunkte am Ende der neuen Materialstruktur werden mit dem Substratmaterial aufgefüllt (vgl. 5.11 d)).

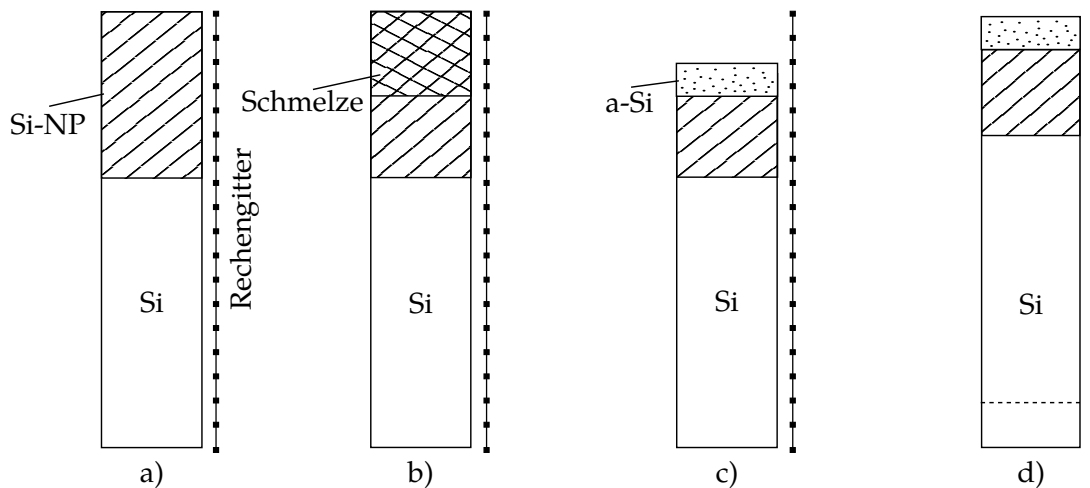


Abbildung 5.11.: Schematische Darstellung der neu Bestimmung der Geometrie im Falle eines nicht vollständigen Aufschmelzens der Nanopartikel. a) Ausgangsgeometrie. Die schraffierte Schicht stellt die Nanopartikelschicht dar. b) Aufschmelzen der Nanopartikelschicht während des Laserprozesses. Die karierte Fläche zeigt die maximale Aufschmelztiefe. c) Kompaktierung der Nanopartikel und Umwandlung in amorphes Silizium. d) Anpassung der neuen Geometrie an das bestehende Rechengitter.

Im Fall, dass die Laserenergiedichte ausreicht, um die komplette Nanopartikelschicht und einen Teil des Substrates aufzuschmelzen, wird für den nächsten Simulationsschritt, auf Grund des als Keim dienenden monokristallinen Silizium-Substrates, eine geordnete kristalline Rekristallisation mit einer Porosität von 0% angenommen.

Mit dem so entwickelten Modell und seiner Umsetzung in COMSOL Multiphysics® kann

nun die Substrattemperaturverteilung für jeden einzelnen Laserschritt bestimmt werden. Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch die Substrattemperaturverteilung während des Laserprozesses für den Laserpuls mit einer Laserintensität von  $11,75 \frac{\text{kw}}{\text{m}^2}$  (420 ms; vgl. Abbildung 5.10). Dieser Laserpuls führt zu der höchsten Oberflächentemperatur von 2.590 K und erreicht 13,8 ns nach Einsetzen des Laserpulses die maximale Schmelztiefe von 247 nm. Die hervorgehobene Isotherme in Abbildung 5.12 zeigt die Schmelztemperatur von Silizium bei  $T=1.687 \text{ K}$ . Die Substratoberfläche bleibt für 54,6 ns geschmolzen, was ungefähr der achtfachen Pulsdauer des Laser entspricht.

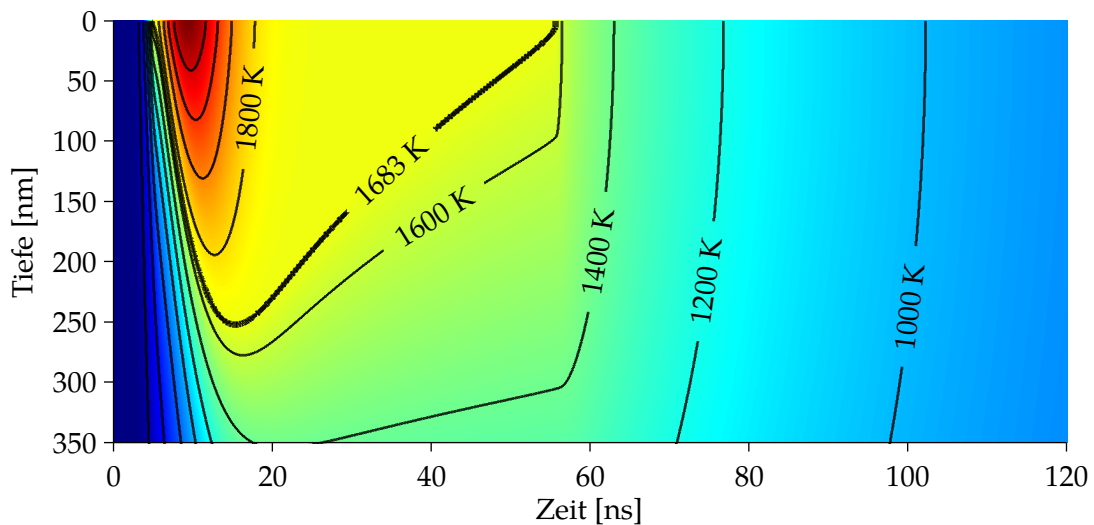


Abbildung 5.12.: Temperatur-Zeit Verteilungsdiagramm für  $t = 420 \text{ ms} + 120 \text{ ns}$ . Die dazu korrespondierende Laserpuls-Energieverteilung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Als Primär-Laserenergiedichte wird  $0,6 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  angenommen. Die hervorgehobene schwarze Linie zeigt die Schmelztemperatur von Silizium bei  $1.687 \text{ K}$  [31].

Im folgenden Abschnitt wird die Simulation am Experiment validiert.

## 5.4. Validierung des Modells am Experiment

Hierzu, wird, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, eine 350 nm dicke, poröse Siliziumnanopartikelschicht auf einem monokristallinen Silizium-Substrat aufgebracht und mittels KrF-Laser bearbeitet. Abbildung 5.13 a) zeigt die typische poröse Nanopartikelschicht in einer Draufsicht. Abbildung 5.13 b) und c) zeigen die Oberfläche einer Probe nach der Laserbearbeitung bei  $0,6 \text{ J/cm}^2$ . Die Siliziumnanopartikelschicht wurde zu einer kompakten und dichten Schicht zusammengeschmolzen, auf dessen Oberfläche sich jedoch einzelne  $\mu$ -



Strukturen ausgebildet haben. Diese  $\mu$ -Strukturen entstehen auf Grund von Siliziumdioxid-Rückständen auf der Substratoberfläche oder auf den Nanopartikeln während der Laserprozessierung [115].

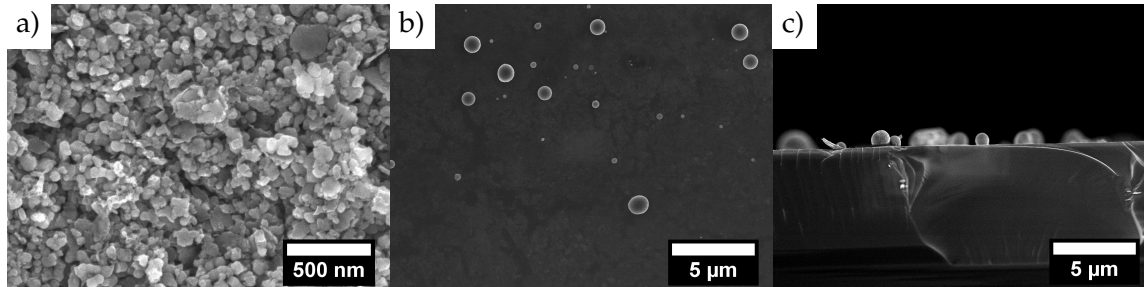


Abbildung 5.13.: a) REM-Bild einer unbehandelten Siliziumnanopartikelschicht. b) REM Bild einer gelaserten Siliziumnanopartikelschicht mit  $\mu$ -Strukturen auf der Oberfläche, die während der Prozessierung entstanden sind. c) REM-Querschnittsbild einer gelaserten Siliziumnanopartikelschicht mit  $\mu$ -Strukturen auf der Oberfläche.

Um die Annahmen der monokristallinen Rekristallisation, wie sie in diesem Kapitel beschrieben werden, zu validieren, wird die Kristallinität einer gelaserten Probe mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Messung wurde von Herrn Benedickt Stoib am Walter Schottky Institut der Technischen Universität München durchgeführt. Um die benötigte Informationen der oberflächennahen Struktur zu bestimmen, kam ein 300 mW 514,5 nm Argon-Ionenlaser mit einer Absorptionstiefe von ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  in Silizium und einem kreisförmigen  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  (FWHM) durchmessenden Laserspot zum Einsatz.

Das Ergebnis der Messung, das Ramanspektren von unterschiedlichen Bereichen der Probenoberfläche im Vergleich zu einer Messung an einem monokristallinen Silizium-Substrat zeigt, ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die grüne Kurve zeigt das Ramansignal auf den Flächen 1 und 2 (flacher Bereich der Probe), wie im Einschub von Abbildung 5.14 definiert. Diese Messung ist identisch mit der Referenzmessung auf einem kristallinen Silizium-Substrat und weist einen Peak bei  $520\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Fläche 3 zeigt eine Position auf dem Substrat, auf dem sich eine  $\mu$ -Struktur ausgebildet hat; die korrespondierende Messung ist in Abbildung 5.14 in schwarz dargestellt. Die Messung weist im Vergleich zur monokristallinen Referenz einen zusätzlichen Peak bei  $480\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies ist laut Smit et al. charakteristisch für eine multikristalline Struktur [159].

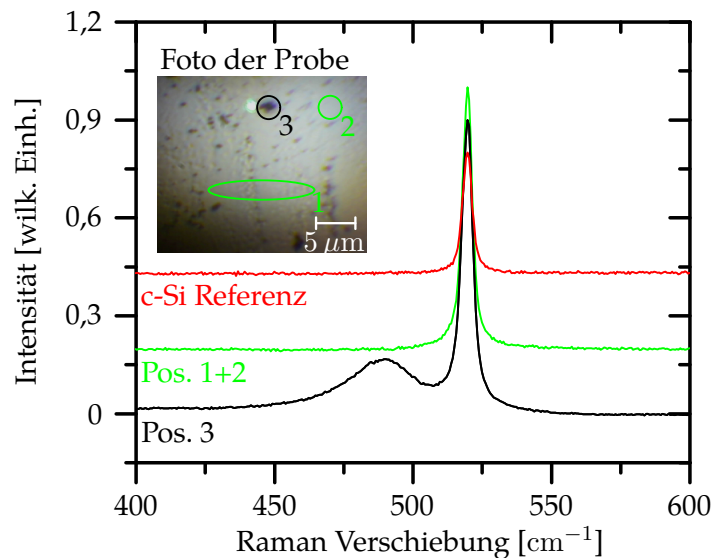


Abbildung 5.14.: Raman-Messung an unterschiedlichen Bereichen einer Probe im Vergleich zu c-Si Referenz (rot). Die grüne Kurve wurde an den Positionen 1 und 2 aufgenommen, die schwarze Kurve an Position 3, bei der sich einer der sporadisch auftretenden  $\mu$ -Strukturen befindet. Der Einschub zeigt ein Foto der Probenoberfläche mit den gemessenen Bereichen in grün und schwarz markiert [31].

Um die Möglichkeit auszuschließen, dass es auf Grund der geringen Schichtdicke der gelaserten Schicht zu einer Überlagerung des Ramansignales der Dünnschicht durch das Substratsignal gekommen ist, werden potenziell vorhandene Korngrenzen durch eine 15 s Ätzung in einer sogenannten Secco-Ätze ( $\text{HF} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis von  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$ ) sichtbar gemacht. Bei dieser Methode wird sich die Tatsache zunutze gemacht, dass die Defektzustandsdichte im Bereich von Korngrenzen höher ist als innerhalb eines Kristalls. Daher werden Korngrenzen schneller geätzt als das kristalline Volumenmaterial [144]. Das Ergebnis wird mittels REM Untersuchung sichtbar gemacht und ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Abbildung 5.15 a) zeigt die Secco-geätzte Probenoberfläche bei 5000-facher Vergrößerung, was eine Visualisierung einer Fläche im Bereich der Laserlinienbreite ermöglicht. Diese Fläche ist deutlich größer als der zur Ramanspektroskopie genutzte Laserspot. Somit kann ausgeschlossen werden, dass sich Kristalle größer als  $1,5 \mu\text{m}$  bilden, die mittels Ramanspektroskopie als monokristallin detektiert würden. Das Bild zeigt keine für Korngrenzen charakteristische Gräben; daher ist von einer monokristallinen Rekristallisation auszugehen [91]. Abbildung 5.15 b) zeigt eine  $\mu$ -Struktur nach dem Secco-Ätzen. Auf der Oberfläche ist deutlich eine unregelmäßige Struktur zu erkennen, was auf eine multikristalline Struktur durch unterschiedliche Ätzraten schließen lassen könnte. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass es zu einem Kanteneffekt im Elektronenstrahl gekommen ist, der diese Unregelmäßigkeiten nur vortäuscht. In Kombination mit den Ergebnissen der Ramanspek-

troskopie kann jedoch von einem multikristallinen Aufbau der  $\mu$ -Strukturen ausgegangen werden.

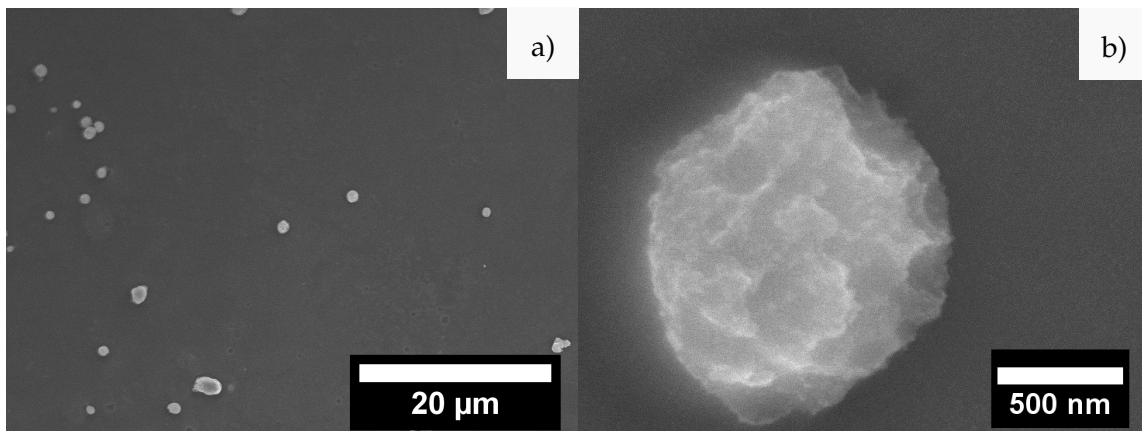


Abbildung 5.15.: a) REM-Bild einer bei  $0,6 \text{ J/cm}^2$  gelaserten Siliziumnanopartikelschicht auf einem kristallinen Siliziumwafer nach einer fünfzehnssekündigen Secco-Ätzung bei 5000-facher Vergrößerung. b) REM-Bild einer  $\mu$ -Struktur nach einer fünfzehnssekündigen Secco Ätzung bei 3000-facher Vergrößerung [31].

Die Raman-Messungen und die REM-Bilder nach der Secco-Ätzung der Proben deuten darauf hin, dass die Rekristallisation der aufgeschmolzenen Schicht, bis auf die zu vernachlässigen  $\mu$ -Strukturen, monokristallin erfolgt. Damit kann die Annahme einer kristallinen Rekristallisation, nachdem der kristalline Siliziumwafer angeschmolzen ist, wie im Modell verwendet, bestätigt werden. Um die Qualität der kristallisierten Schicht hinsichtlich von Fehlstellen zu untersuchen, müssten Lebensdauermessungen durchgeführt werden. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da keine geeignete Apparatur zu Verfügung stand.

Um die mittels der Simulation gewonnene Aufschmelztiefe zu validieren, wird die Tatsache, dass es während der Laserbearbeitung von dotierten Siliziumnanopartikel auf einem Siliziumsubstrat zu einer Umdotierung des Substrates kommt, genutzt [115]. Da der Bor-Diffusionskoeffizienten  $D$  in festem Silizium ( $D \sim 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  @  $1200^\circ\text{C}$ ) um acht Größenordnungen niedriger ist als in flüssigem Silizium ( $D \sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), kann auf Grund der kurzen Laserpulsdauer von  $6,2 \text{ ns}$  (vgl. Abbildung 5.1) die Dotierstoffdiffusion in festem Silizium vernachlässigt werden. Damit hängt die maximale Dotiertiefe nur von der maximalen Schmelztiefe während des Laserprozesses ab. Somit ist es möglich, durch Bestimmung des Dotierprofiles eine Aussage über die während des Laserprozesses maximal erreichte Schmelztiefe zu treffen.

In Abbildung 5.16 ist die Bor-Dotierstoffkonzentration in Abhängigkeit der Substrattiefe nach der Laserbearbeitung eines Bor-dotierten Siliziumnanopartikel-Dünnsfilmes auf einem n-Typ Silizium-Substrate ( $23 \Omega\text{cm}$  (vgl. Kapitel 4.3 und 4.3.2) mittels Electrochemical Capacitance–Voltage-Messung (ECV) dargestellt. Bis zu einer Tiefe von 170 nm erstreckt sich ein, mit ca.  $10^{20}$  Atomen pro  $\text{cm}^3$  konstant dotierter Bereich, an den sich ein exponentieller Abfall der Dotierstoffkonzentration bis auf  $10^{16}$  Atomen pro  $\text{cm}^3$  in 300 nm Tiefe anschließt. Dieser exponentielle Abfall ist nicht das Resultat einer Festkörperdiffusion, sondern vielmehr Ausdruck lokaler Prozessinhomogenitäten wie z.B. Temperaturschwankungen oder einer inhomogenen Verteilung der Porosität der Nanopartikelschicht, welche die ECV-Messung als integrale Messmethode beeinflussen. Die Diskontinuität in der Messung bei einer Tiefe von 300 nm deutet auf den Übergang zwischen der laserinduzierten Bor-Dotierung und der Phosphor-Grunddotierung des Substrates hin und zeigt somit die maximal mittels Laserprozessierung erreichte Schmelztiefe an. Verglichen mit der aus der Simulation ermittelten maximalen Schmelztiefe von 247 nm zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Simulation mit der aus dem Experiment bestimmten Schmelztiefe von 170 nm bis 300 nm, was für die Güte der Simulation spricht.

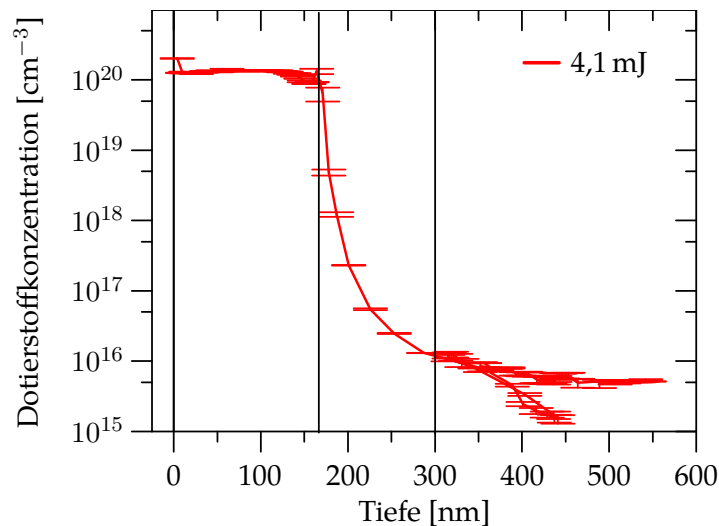


Abbildung 5.16.: ECV-Messung eines mittels Excimerlaserbearbeitung (4.1 mJ) von Bor dotierten Nanopartikeln umdotierten n-typ Siliziumwafers

# Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Fremdsubstraten

In diesem Kapitel wird die Formung von Silizium-Dünnschichten aus laserbearbeiteten, dotierten Siliziumnanopartikeln auf einem Fremdsubstrat untersucht. Dabei ist es Ziel eine Siliziumdünnschicht mit homogener Schichtdicke und Homogenität aus laserbearbeiteten Siliziumnanopartikeln zu erzeugen. Heutzutage wird die Silizium-Dünnschichttechnik bereits weitläufig eingesetzt zum Beispiel

- in photovoltaischen Dünnschichtzellen auf preiswerten Trägermaterialien [72],
- zur Herstellung von elektrischen Schaltungen auf flexiblen Substraten [191],
- zur Herstellung von Mikrosystemen wie Drucksensoren oder Beschleunigungssensoren im Niedrigkosten-Bereich [66] und
- zur Herstellung von kostengünstigen Bauelementen aus der Hochfrequenztechnik wie Antennen auf isolierenden Substraten [78].

Zur Herstellung dieser Dünnschichten werden jedoch verhältnismäßig teure Vakuum-basierte PVD- und CVD- (engl. Chemical Vapour Deposition) Prozesse genutzt [66].

Mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Siliziumnanopartikel ist es jedoch nun potenziell möglich, eine Tinte aus Siliziumnanopartikeln herzustellen, die kostengünstig verdrukt

werden kann. Das Drucken bietet den Vorteil, dass bei Verwendung zweier Tinten mit komplementär dotierten Nanopartikeln elektrische Bauteile direkt großflächig mit hohem Durchsatz gedruckt werden können. Dies ermöglicht es, die Silizium-Dünnschichttechnologie in einen kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Prozess zu integrieren und so potenziell extrem kostengünstige elektronische Schaltungen auf flexiblen Substraten herzustellen, wie sie z.B in der RFID-Technik benötigt werden [193].

In diesem Kapitel werden daher die morphologischen und elektrischen Eigenschaften von gelaserten Siliziumnanopartikelschichten auf siliziumnitridbeschichteten Glassubstraten, wie sie typischerweise bei der Laserbearbeitung von amorphem Silizium auf Glas eingesetzt werden [138], untersucht. Dabei hat die 80 nm dicke SiN-Schicht drei Funktionen:

- SiN verhindert das Eindiffundieren von Verschmutzungen aus dem Glassubstrat in die Siliziumschicht, wie z.B Natrium oder Aluminium, die zur Herstellung von Glas genutzt werden [192] [16].
- Sie verhindert das Unterätzen der Nanopartikel in HF, was zu einer Ablösung der Partikel führen würde (vgl. Anhang A.6).
- Flüssiges Silizium hat auf SiN in Vergleich zu Glas einen Gleichgewichtskontaktwinkel kleiner als  $90^\circ$ , was die Benetzung des Substrates durch das flüssige Silizium verbessern sollte [52].

In einem ersten Schritt wird das in Kapitel 5 vorgestellte Modell zur Beschreibung des Temperaturprofils während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf einem Silizium-Substrat erweitert, so dass das Temperaturprofil auf einem mit Siliziumnitrid beschichteten Glassubstrat beschrieben werden kann und überprüft ob das Substrat der thermischen Belastung während des Laserprozesses standhält.

## **6.1. Erweiterung des Modells zur Beschreibung des Temperaturprofils während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Glas**

Das in Kapitel 5 erläuterte und validierte Modell ermöglicht es auch, das Temperaturprofil während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf anderen Substraten als Silizium zu beschreiben. Im Unterschied zu Silizium-Substraten muss bei Fremds substraten der Schmelzpunkt des Substrates beachtet werden, sodass es zu keinem Aufschmel-

zen und damit zu einer Verunreinigung der flüssigen Siliziumschicht kommt. Außerdem befindet sich kein Silizium-Einkristall unterhalb der Schmelze, so dass eine monokristalline Rekristallisation schwer zu erreichen ist. Um die Eignung des Substrates abzuschätzen ist es nötig, das Temperaturprofil während der Laserbearbeitung zu kennen. Daher wird die Modellierung des Temperaturprofils auf einem Fremdsubstrat im Folgenden beispielhaft an der Beschreibung des Temperaturprofils der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf einem Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstrat diskutiert. Zur Berücksichtigung der neuen Materialien müssen diese aus der COMSOL Multiphysics®-Materialbibliothek in das Modell übernommen werden. Die zur Beschreibung der thermischen Eigenschaften benötigten Materialparameter für Glas und Siliziumnitrid (SiN) sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Anstatt der vorher verwendeten Geometrie zur Beschreibung des Siliziumsubstrates wird in der Geometrieebene von COMSOL Multiphysics® nun eine zweistufige Geometrie aus 80 nm SiN und 10  $\mu\text{m}$  Glas erstellt, wie in Abbildung 6.1 a) dargestellt.

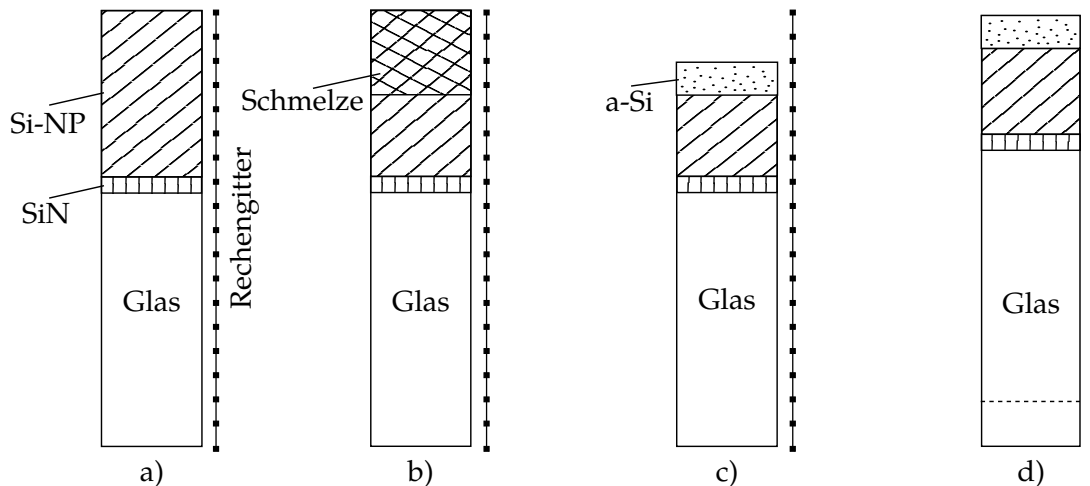


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der neu Bestimmung der Geometrie im Falle eines nicht vollständigen Aufschmelzens der Nanopartikel auf einem Glas/-SiN Substrat. a) Ausgangsgeometrie. Die diagonal schraffierte Schicht stellt die Nanopartikelschicht dar, die vertikal schraffierte Fläche zeigt die SiN Schicht. b) Aufschmelzen der Nanopartikelschicht während des Laserprozesses. Die karierte Fläche zeigt die während des zurückliegenden Laserpulses maximal aufgeschmolzenen Nanopartikel. c) Kompaktierung der Nanopartikel und Umwandlung in amorphes Silizium. d) Anpassung der neuen Geometrie an das bestehende Rechengitter.

Außerdem muss das verwendete Matlab-Steuerskript (vgl. Kapitel 5.3), dass die Schichtfolge zwischen den einzelnen Simulationsschritten anpasst, angepasst werden (vgl. Anhang A.5). Dazu wird ein zusätzlicher Geometrievektor der Länge 80 nm erzeugt, der wie die

Geometrievektoren des Glassubstrates als auch des a-Si, bedingt durch die Kompaktierung der Nanopartikel, zwischen jedem Laserpuls an das existierende Rechengitter angepasst werden muss. Dies ist schematisch in Abbildung 6.1 beispielhaft dargestellt. Sobald die Nanopartikel bis zur Grenzfläche zum SiN aufgeschmolzen werden, wird auf Grund des fehlenden Silizium-Impfkristalls von einer polykristallinen Rekristallisation ausgegangen. Die Annahme einer polykristallinen Rekristallisation wird durch die XRD-Messungen (vgl. Kapitel 3.3) von gelaserten Siliziumnanopartikel Proben auf Glas/SiN- Substrat in Kapitel 6.3 gestützt.

Abbildung 6.2 zeigt exemplarisch die Substrattemperatur-Verteilung an einem spezifischen Prozesspunkt, während des Laserprozesses, für den Laserpuls mit der höchsten Energie (420 ms vgl. Abbildung 5.10) bei einer Laserenergiedichte von  $0,30 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ . Die zu Beginn der Simulation 400 nm dicke Nanopartikelschicht ist auf Grund der vorhergegangenen Laserpulse bereits vollständig zu einer 140 nm dicken Polysiliziumschicht kompaktiert. Die weißen gestrichelten Linien in Abbildung 6.2 zeigen die Position der SiN-Schicht, die hervorgehobene schwarze Isotherme zeigt die Schmelztemperatur des polykristallinen Silizium bei 1.683 K. Die Grenzflächen-Schmelzdauer liegt bei 7 ns. Die maximale Grenzflächentemperatur wird nach 18 ns erreicht und beträgt 1.850 K. Dies liegt deutlich unterhalb der Sublimationstemperatur von SiN bei 2.173 K [89]. Daher kann SiN problemlos als Pufferschicht zwischen den Siliziumnanopartikeln und dem Glas genutzt werden.

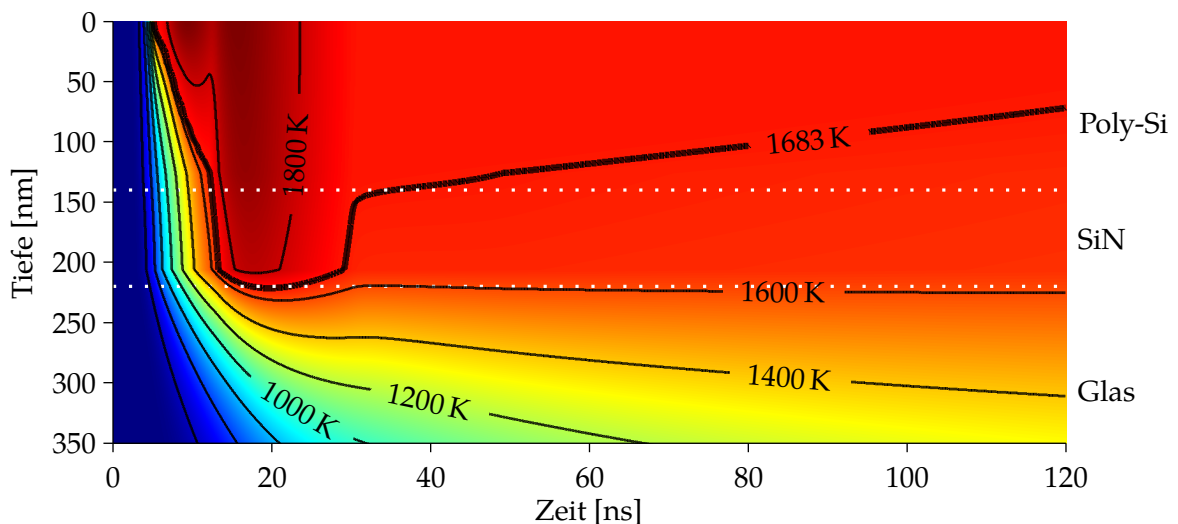


Abbildung 6.2.: Temperatur-Zeit Verteilungsdiagramm für  $t = 420 \text{ ms} + 120 \text{ ns}$  auf einem Glas/Siliziumnitrid als Substrat. Die dazu korrespondierende Laserpuls-Energieverteilung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Als Primärenergiedichte wird  $0,30 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  angenommen. Die hervorgehobene schwarze Linie zeigt die Schmelztemperatur der Siliziumnanopartikel bei 1.683 K.



Tabelle 6.1.: Materialeigenschaften von Glas und SiN, die zum Modellieren des Excimerlaserbearbeitung einer Siliziumnanopartikelschicht auf einem siliziumnitridbeschichteten Glassubstrat, benötigt werden.

Formelzeichen	Beschreibung	Wert/Funktion
$C_{P_{SiN}}$	Wärmekapazität SiN	$700 \frac{J}{kg \cdot K}$
$\kappa_{SiN}$	Wärmeleitfähigkeit SiN	$20 \frac{W}{m \cdot K}$
$\rho_{SiN}$	Dichte SiN	$3100 \frac{kg}{m^3}$
$C_{P_{Glas}}$	Wärmekapazität Glas	$703 \frac{J}{kg \cdot K}$
$\kappa_{Glas}$	Wärmeleitfähigkeit Glas	$1,38 \frac{W}{m \cdot K}$
$\rho_{Glas}$	Dichte Glas	$2200 \frac{kg}{m^3}$

Im Folgenden Abschnitt werden Proben wie in Kapitel 4.3.3 erläutert auf Siliziumnitrid beschichteten Glassubstraten hergestellt und die Schichthomogenität der gelaserten Schichten mittels einer REM-Studie untersucht.

## 6.2. REM Studie von gelaserten Siliziumnanopartikel auf einem Siliziumnitrid beschichteten Glassubstrat

Zur Bestimmung der Schichthomogenität und Dichte der gelaserten Siliziumnanopartikelschichten in Abhängigkeit der verwendeten Laserenergiedichte und Substrattemperatur werden 400 nm dicke Siliziumnanopartikelschichten auf Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstraten aufgebracht und bei Laserenergiedichten zwischen  $0,25 J/cm^2$  und  $0,64 J/cm^2$  laserbearbeitet. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 6.3 in Form von Aufsichts- und Querschnitts-REM-Bildern dargestellt.

Abbildung 6.3 a) und a') zeigen eine Probe, die bei der niedrigsten Laserenergiedichte von  $0,25 J/cm^2$  gelasert wurde. Der daraus entstandene Dünnschicht kann als verbundenes System aus Tropfen gleicher  $\mu$ -Strukturen auf einer noch bestehenden Siliziumnanopartikelschicht beschrieben werden. Dies zeigt, dass eine Laserenergiedichte von  $0,25 J/cm^2$  nicht ausreichend ist, um die 400 nm dicke Nanopartikelschicht vollständig aufzuschmelzen. Erst bei einer Erhöhung der Laserenergiedichte auf  $0,31 J/cm^2$  kommt es zu einem vollständigen Aufschmelzen der Nanopartikel, wie in Abbildung 6.3 b) und b') gezeigt. Bei einer weiteren Erhöhung der Laserenergiedichte wächst die Größe der  $\mu$ -Strukturen sowie der Abstand zwischen den einzelnen  $\mu$ -Strukturen an, wie in Abbildung 6.3 a), a') – d), d') zu sehen. Es bildet sich unabhängig von der gewählten Laserenergiedichte keine geschlos-

sene und homogene Dünnschicht aus, wie sie für einen Einsatz in der Dünnschichtelektronik benötigt wird.

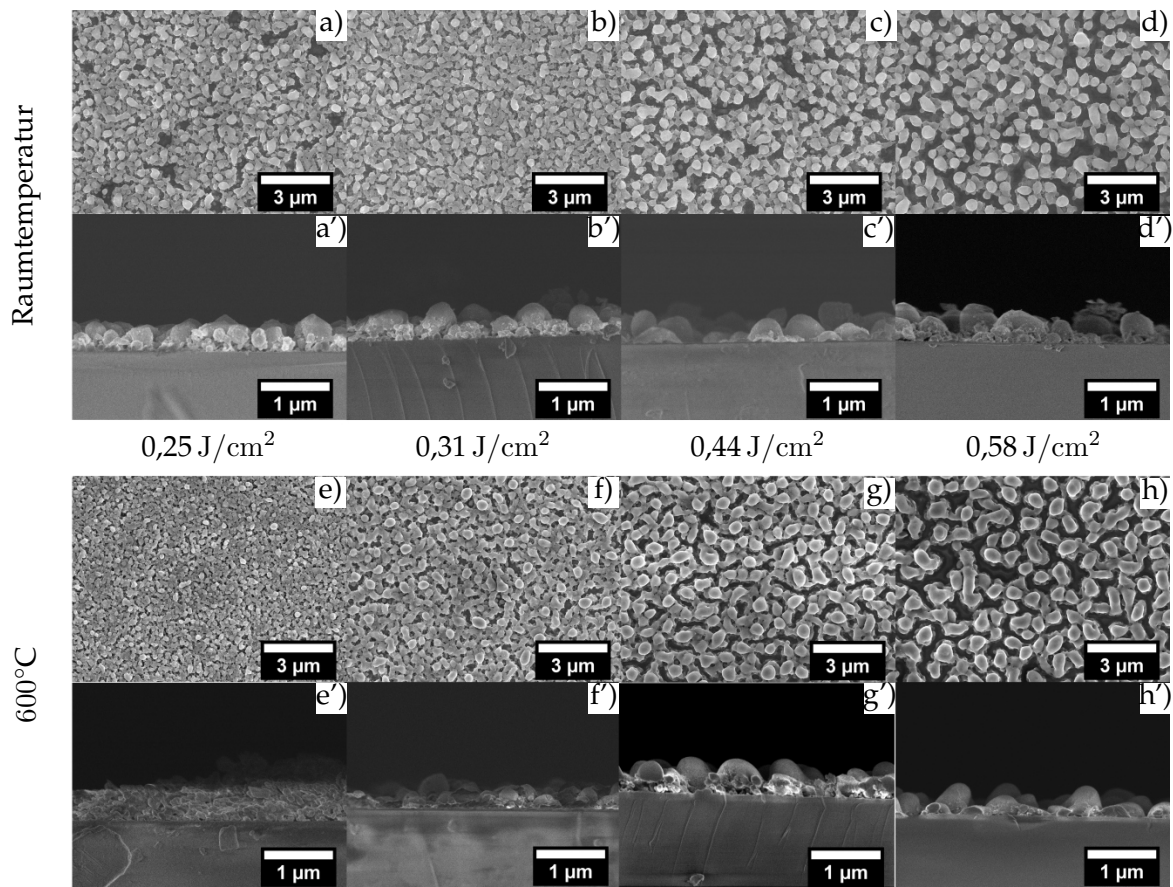


Abbildung 6.3.: REM-Bilder von gelaserten Siliziumnanopartikelschichten auf Glas bei Laserenergieleistungen zwischen 0,25 J/cm² und 0,58 J/cm² in der Aufsicht und im Querschnitt. Die Bilder a)-d) und a')-d') zeigen Proben, die bei Raumtemperatur gelasert wurden. Bilder e)-h) und e')-h') zeigen Proben, die bei 600°C gelasert wurden. In allen Bildern ist ein Laserenergieleistungsabhängiges Entnetzen in Form einer intermittierenden Netzwerkstruktur sichtbar.

Um eine geschlossene und homogene Schicht zu erhalten wird in einem weiteren Versuch die Substrattemperatur auf 600°C erhöht. Einer Erhöhung der Substrattemperatur führt zu einer Veränderung des temperaturabhängigen Gleichgewichtskontaktwinkels. Außerdem kommt es zu einer Erhöhung der Schmelzdauer, so dass die Schmelze mehr Zeit hat, den Gleichgewichtskontaktwinkel einzunehmen und so eine geschlossene Schicht bilden kann.

Um die Schmelzdauer in Abhängigkeit der Laserenergieleistung und der Substrattemperatur abzuschätzen wird das in Kapitel 6.1 vorgestellte COMSOL Multiphysics® Modell genutzt.

Tabelle 6.2.: Simulierte Schmelzzeit an der Grenzfläche zum SiN in Abhängigkeit der Laserenergiedichte

Laserenergiedichte [J/cm <sup>2</sup> ]	Grenzflächen Schmelzdauer (RT) [ns]	Grenzflächen Schmelzdauer (600°C) [ns]
0,25	0	5
0,31	16	31
0,44	113	230
0,58	249	511

Dafür wird nach der Simulation jedes einzelnen Laserpulses die Schmelzdauer an der Grenzfläche SiN/Si, die hauptsächlich die Benetzungseigenschaften bestimmt, ermittelt und über alle Simulationsschritte aufaddiert, sodass sich eine Gesamtgrenzflächenschmelzdauer ergibt. Die so bestimmten Gesamtgrenzflächenschmelzdauern in Abhängigkeit der Laserenergiedichte und der Substrattemperatur sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 600°C führt zu einer annähernden Verdoppelung der Grenzflächenschmelzdauer (vgl. Tabelle 6.2), was an dem geringeren Temperaturgradienten zwischen Schmelze und Substrat liegt und zu einer Verringerung des Wärmeabflusses in das Substrat führt.

Auf Grund der veränderten Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Substrat und Siliziumschmelze kommt es ebenfalls zu einer Änderung der Rekristallisationsgeschwindigkeit. Bei einer Verringerung von  $\Delta T$  kommt es zu einer Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit, da die Schmelze langsamer auskühlt. Analog erhöht sich die Kristallisationsgeschwindigkeit bei einer Zunahme der Temperaturdifferenz. Wie Kuo et al. gezeigt haben, hat die Rekristallisationsgeschwindigkeit Einfluss auf die Korngröße des laserkristallisierten Siliziums [99], was zusätzlich zu einer Änderung der schichtbildenden Eigenschaften während des Laserprozesses führen könnte.

Wie in Abbildung 6.3 e), e') – h), h') zu sehen, führt auch eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 600°C nicht zur Bildung einer homogenen und geschlossenen Schicht wie sie für einen Einsatz in der Dünnschichttechnik benötigt wird. Es wirkt sogar so, als ob sowohl die entstandenen  $\mu$ -Strukturen wie auch die Abstände zwischen ihnen noch größer geworden sind, im Vergleich zur Laserbearbeitung unter Raumtemperatur.

Um objektiv die Größe und den Abstand der  $\mu$ -Strukturen bewerten zu können, wurden die mittlere Größe (Feret-Durchmesser) und der mittlere Abstand der  $\mu$ -Strukturen mittels Bildverarbeitung wie in Kapitel 3.6 vorgestellt ermittelt.

Die Mittlere Größe der  $\mu$ -Strukturen in Abhängigkeit der Laserenergie ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Bei der Laserbearbeitung bei Raumtemperatur (rosa Rauten) besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Laserenergiedichte und der Größe der  $\mu$ -Strukturen. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 600°C zeigt bis zu einer Laserenergiedichte von 0,51 J/cm<sup>2</sup> einen linearen Anstieg und bleibt bei einer weiteren Erhöhung der Laserenergiedichte fast konstant bei einer mittleren  $\mu$ -Strukturen Größe von 0,78  $\mu$ m.

Da ein Flusssäureschritt (HF) vor der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf einem Siliziumsubstrat zu einer deutlichen Homogenisierung und Vermeidung der Bildung von  $\mu$ -Strukturen geführt hat [115], wird der Einfluss einer HF-Behandlung vor der Laserbearbeitung zur Entfernung der Siliziumdioxid-Hülle der Nanopartikel (vgl. Kapitel A.2) bei Raumtemperatur und 600°C Substrattemperatur untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4 gezeigt (schwarze Vierecke (600°) und blaue Dreiecke (RT)).

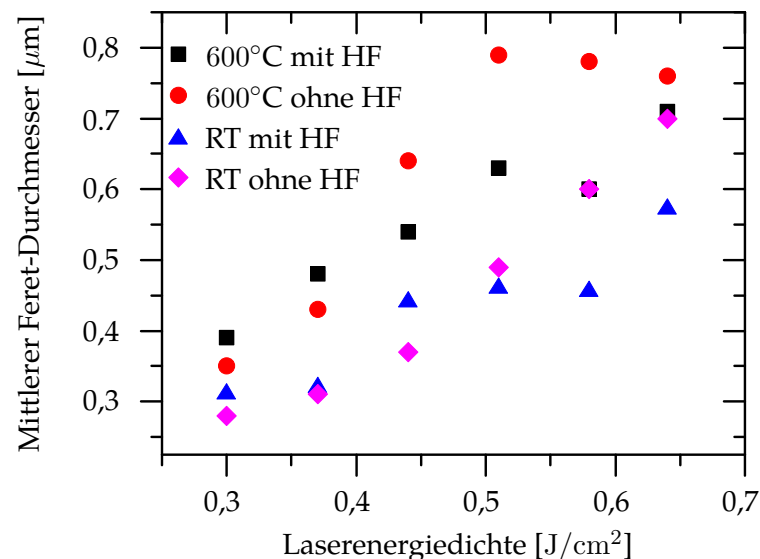


Abbildung 6.4.: Mittlerer Feret Durchmesser der  $\mu$ -Strukturen in Abhängigkeit der Laserenergiedichte und der Parameter Substrattemperatur und HF Behandlung der Nanopartikel. Die schwarzen Quadrate und roten Kreise zeigen Proben, die bei 600°C Substrattemperatur mit und ohne eine HF-Behandlung vor der Laserprozessierung hergestellt wurden. Die blauen Dreiecke und rosa Rauten zeigen Proben bei Raumtemperatur mit und ohne einer HF-Behandlung vor der Laserprozessierung. Unter allen Prozessbedingungen entsteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem mittleren Durchmesser der  $\mu$ -Strukturen und der Laserenergiedichte.

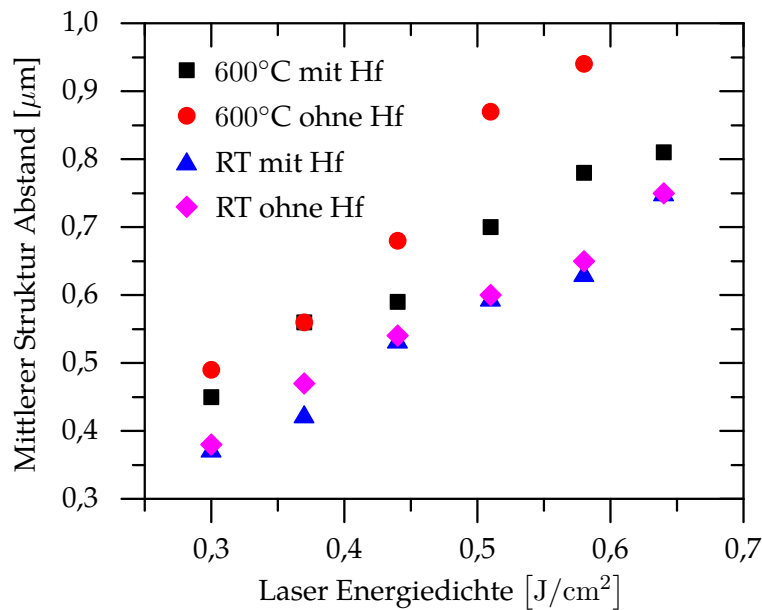


Abbildung 6.5.: Mittlerer Abstand zwischen den  $\mu$ -Strukturen in Abhängigkeit der Laserenergiedichte und den Parametern Substrattemperatur und HF-Behandlung der Nanopartikel. Die schwarzen Quadrate und roten Kreise zeigen Proben, die bei 600°C Substrattemperatur mit und ohne eine HF-Behandlung vor der Laserprozessierung hergestellt wurden. Die blauen Dreiecke und rosa Rauten zeigen Proben bei Raumtemperatur mit und ohne einer HF-Behandlung vor der Laserprozessierung. Unter allen Prozessbedingungen entsteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem mittleren Abstand zwischen den  $\mu$ -Strukturen und der Laserenergiedichte.

Abbildung 6.5 zeigt den mittleren Abstand zwischen den  $\mu$ -Strukturen in Abhängigkeit der Substrattemperatur (schwarze Quadrate und rote Kreise, 600°C; blaue Dreiecke und magenta Rauten, Raumtemperatur), und einer HF-Behandlung (blaue Dreiecke, magenta Rauten) vor der Laserprozessierung. Alle Kurven zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dem mittleren Abstand der  $\mu$ -Strukturen und der Laserenergiedichte. Da der Durchmesser und der Abstand der  $\mu$ -Strukturen korreliert sind, scheint es bei der Bestimmung des mittleren Durchmesser der bei 600° bearbeiteten Probe zu zwei Messausreißern gekommen zu sein, so dass auch in diesem Fall von einem linearen Anstieg der mittleren  $\mu$ -Strukturengröße in Abhängigkeit der Laserenergiedichte auszugehen ist.

Grund für die Abhängigkeit sowohl der Größe als auch des Mittleren Abstandes der  $\mu$ -Strukturen von der Laserenergiedichte und der Substrattemperatur ist die veränderte Grenzflächenschmelzdauer (vgl. Tabelle 6.2). Bei einer Erhöhung der Laserenergiedichte oder der Substrattemperatur nimmt die Grenzflächenschmelzdauer zu (vgl. Tabelle 6.2) und gibt dem System mehr Zeit weiter zu entnetzen. Die Korrelation der Grenzflächenschmelz-

er mit der Größe der  $\mu$ -Strukturen lässt den Schluss zu, dass ein Entnetzen maßgeblich zu der Bildung der  $\mu$ -Strukturen führt. Eine weitergehende Diskussion der filmbildenden Eigenschaften und der Rolle der Oberflächenenergie bei der Entnetzung erfolgt in Kapitel 7.

Auch der genutzte Flusssäureschritt zeigt keine Reduktion in der mittleren Größe und dem Abstand der  $\mu$ -Strukturen. Dies liegt daran, dass es zu einem Entnetzen auf der SiN-Schicht kommt und eine Reduzierung des  $\text{SiO}_x$ -Anteils in der Schicht im Vergleich zur Prozessierung auf einem Siliziumsubstrat, bei dem auf dem Substrat nicht zum Entnetzten kommt, nicht ins Gewicht fällt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unter keinem der untersuchten Prozessparametern, wie einem HF-Schritt oder einer Erhöhung der Substrattemperatur, eine geschlossene Schicht entsteht, sondern ein Netzwerk aus  $\mu$ -Strukturen. Solche Schichten können nicht in der klassischen Dünnschichttechnik eingesetzt werden, könnten aber bei der Entwicklung von Sensoren [73] oder Batterieanoden [70] von Interesse sein, bei denen die vergrößerte Oberfläche der Schicht genutzt wird.

Bei all diesen Anwendungen wird eine elektrische Leitfähigkeit der Schichten benötigt, daher wird im folgenden die Kristallinität und der Widerstand der gelaserten Siliziumnanopartikelschicht mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und Vierpunktmessungen untersucht.

### **6.3. Röntgendiffraktometrieuntersuchung laserbearbeiteter Siliziumnanopartikel**

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD, vgl. Kapitel 3.3) ist die mittlere Kristallitgröße (auch Korngröße genannt) der gelaserten Proben in Abhängigkeit der Laserenergiedichte, der Substrattemperatur und einer HF Behandlung vor dem Lasern wie in Abbildung 6.6 dargestellt, untersucht worden. Bei kleinen Laserenergiedichten von  $0,15 \text{ J/cm}^2$  beträgt die mittlere Korngröße  $23 \text{ nm}$ ; nur die HF-behandelte Probe, die bei  $600^\circ\text{C}$  gelasert wurde, weist eine mittlere Korngröße von  $29 \text{ nm}$  auf. In Verbindung mit den REM-Aufnahmen aus Kapitel 6.2 lässt sich schlussfolgern, dass die Laserenergiedichte unter einer Schwelle von  $0,31 \text{ J/cm}^2$  nicht ausreicht um die Partikel vollständig zu schmelzen, sodass in der XRD-Messung nur die Primär-Korngröße der verwendeten Nanopartikel von  $20 \text{ nm}$  bis  $30 \text{ nm}$  gemessen wird [188] [85]. Mit zunehmender Laserenergiedichte steigt die mittlere Korngröße annähernd linear auf bis zu  $58 \text{ nm}$  bei  $0,65 \text{ J/cm}^2$  an. Dabei ist bei konstanter

Laserenergiedichte kein relevanter Unterschied zwischen der Laserbearbeitung bei Raumtemperatur oder 600°C sowie einer Vorbehandlung mittels HF zu beobachten. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD, vgl. Kapitel 3.3) ist die mittlere Kristallitgröße (auch Korngröße genannt) der gelaserten Proben in Abhängigkeit der Laserenergiedichte, der Substrattemperatur und einer HF Behandlung vor dem Lasern wie in Abbildung 6.6 dargestellt, untersucht worden. Bei kleinen Laserenergiedichten von 0,15 J/cm<sup>2</sup> beträgt die mittlere Korngröße 23 nm; nur die HF-behandelte Probe, die bei 600°C gelasert wurde, weist eine mittlere Korngröße von 29 nm auf. In Verbindung mit den REM-Aufnahmen aus Kapitel 6.2 lässt sich schlussfolgern, dass die Laserenergiedichte unter einer Schwelle von 0,31 J/cm<sup>2</sup> nicht ausreicht um die Partikel vollständig zu schmelzen, sodass in der XRD-Messung nur die Primär-Korngröße der verwendeten Nanopartikel von 20 nm bis 30 nm gemessen wird [188] [85]. Mit zunehmender Laserenergiedichte steigt die mittlere Korngröße annähernd linear auf bis zu 58 nm bei 0,65 J/cm<sup>2</sup> an. Dabei ist bei konstanter Laserenergiedichte kein relevanter Unterschied zwischen der Laserbearbeitung bei Raumtemperatur oder 600°C sowie einer Vorbehandlung mittels HF zu beobachten.

Die Zunahme der mittleren Korngröße mit steigender Laserenergiedichte kann, wie durch Kuo et al. [99] gezeigt, mit dem bei Erhöhung der Laserenergiedichte veränderten Temperaturprofil (vgl. Kapitel 6.1), das zu einer Änderung der Rekristallisationsparameter wie z.B der Rekristallisationsgeschwindigkeit der Schmelze führt, begründet werden. Aus der maximalen mittleren Korngröße von 58 nm kann geschlossen werden, dass die  $\mu$ -Strukturen polykristallin sind.

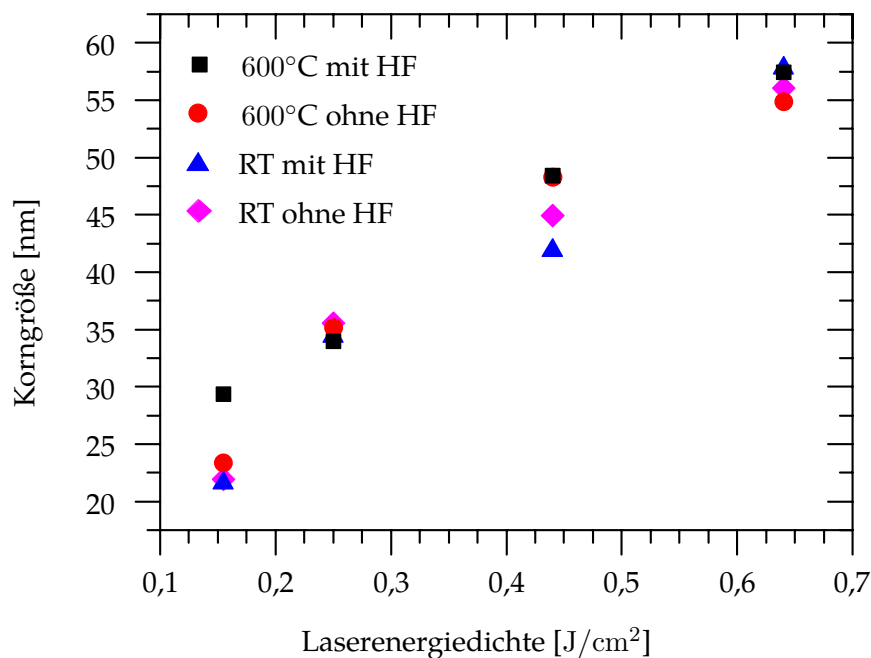


Abbildung 6.6.: Korngrößen auf der mit Siliziumnitrid beschichteten Glassubstraten gelaserten Siliziumnanopartikelschicht in Abhängigkeit der Laserenergiedichte sowie der Parameter Substrattemperatur und HF-Behandlung. Die blauen Dreiecke und magenta Rauten zeigen die Korngrößen von Proben, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden; die schwarzen Quadrate sowie roten Kreise Proben, die bei 600°C Substrattemperatur prozessiert wurden. Die schwarzen Quadrate und blauen Dreiecke zeigen zusätzlich Proben die vor der Laserbearbeitung HF-behandelt wurden. Die Messungen wurde am Lehrstuhl Nanoparticle Process Technology der Universität Duisburg-Essen mit Hilfe von Herrn Dipl.-Ing. Alexander Kompch durchgeführt.

Da die  $\mu$ -Strukturen bei Verwendung geeigneter Laserenergiedichten miteinander vernetzt sind und daher eine elektrische Leitfähigkeit des Systems besteht, werden die gelaserten Schichten im Folgenden Kapitel elektrisch evaluiert.

#### 6.4. Elektrische Charakterisierung der gelaserten Siliziumnanopartikelschichten

Wie in Kapitel 6.2 gezeigt, bilden die gelaserten Siliziumnanopartikelschichten ein Netzwerk aus  $\mu$ -Strukturen. Auf Grund dieser Netzwerkbildung wird in diesem Kapitel untersucht, ob die gelaserten Schichten eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen. In Abbildung 6.7 ist der mittels Vierpunktmessung gemessene (vgl. Kapitel 3.3) Schichtwiderstand von



Proben, die bei Raumtemperatur (blaue Dreiecke, magenta Rauten) und 600°C (rote Kreise, schwarze Quadrate) in Abhängigkeit der Laserenergiedichten zwischen 0,121 J/cm<sup>2</sup> und 0,64 J/cm<sup>2</sup> hergestellt wurden, gezeigt. Zusätzlich wird der Einfluss einer HF-Behandlung (schwarze Quadrate, blaue Dreiecke) auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten dargestellt.

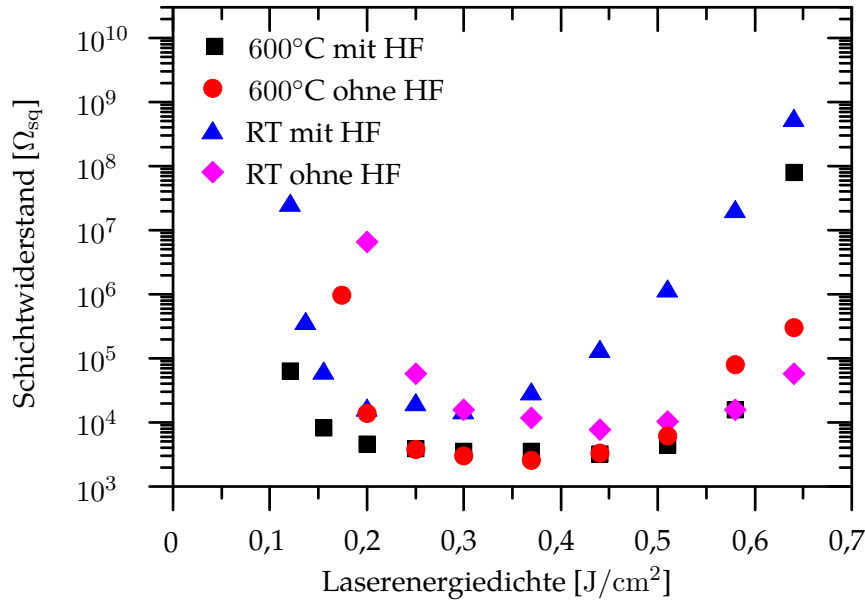


Abbildung 6.7.: Schichtwiderstand der gelaserten Proben auf Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstraten in Abhängigkeit der Laserenergiedichte sowie der Parametern Substrattemperatur und HF Behandlung. Die Proben wurden sowohl bei Raumtemperatur (blaues Dreiecke und magenta Rauten), als auch bei 600°C Substrattemperatur (schwarze Quadrate, rote Kreise) hergestellt. Die schwarzen Quadrate und blauen Dreiecke zeigen Proben die vor der Laserbehandlung HF-behandelt wurden.

Alle vier Kurven zeigen unabhängig von der Substrattemperatur oder dem Einsatz von HF das gleiche generelle Verhalten. Bei der Verwendung von Laserenergiedichten kleiner als 0,115 J/cm<sup>2</sup> ist der Widerstand zu groß, um ihn mit dem verwendeten Messaufbau (vgl. Kapitel 3.3) zu bestimmen. Ab 0,121 J/cm<sup>2</sup> bei HF-behandelten Proben bzw. 0,185 J/cm<sup>2</sup> und 0,2 J/cm<sup>2</sup> für nicht HF-behandelte Proben ist erstmals ein Widerstand im Bereich 10<sup>5</sup> Ω<sub>sq</sub> und 3 · 10<sup>7</sup> Ω<sub>sq</sub> messbar. Dieser fällt logarithmisch ab, bis er ab einer Laserenergiedichte von 0,25 J/cm<sup>2</sup> ein relativ konstantes Niveau bei 3 · 10<sup>3</sup> Ω<sub>sq</sub> für Proben, die bei 600°C Substrattemperatur bzw. 1 · 10<sup>4</sup> Ω<sub>sq</sub>, für Proben, die bei Raumtemperatur prozessiert wurden, bildet. Der Schichtwiderstand bleibt bis zu einer Laserenergiedichte von 0,52 J/cm<sup>2</sup> konstant, ehe er ab einer Laserenergiedichte von 0,58 J/cm<sup>2</sup> wieder logarithmisch ansteigt, bis ein Widerstand bei 0,70 J/cm<sup>2</sup> nicht mehr mit dem verwendeten Messaufbau (vgl. Kapitel 3.3) zu

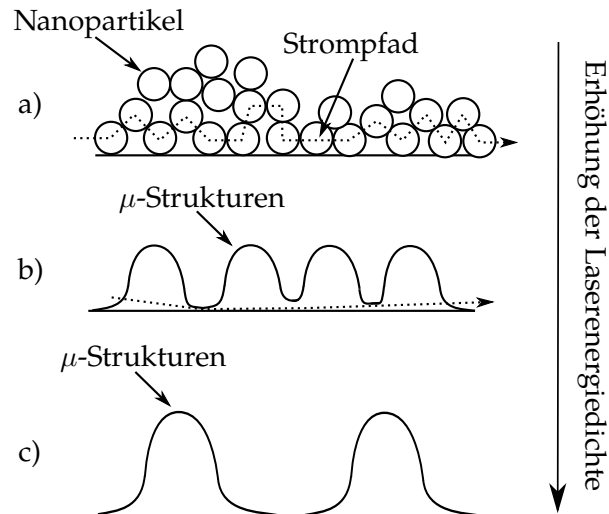


Abbildung 6.8.: Schematische Darstellung der elektrischen Perkolationspfade in Abhängigkeit der Laserenergiedichte. a) zeigt eine Schicht die nicht oder nur mit sehr geringer Laserenergiedichte gelasert wurde. b) zeigt eine Probe die im Bereich zwischen  $0.2 \text{ J/cm}^2$  und  $0.6 \text{ J/cm}^2$  gelasert wurde. c) zeigt eine Schicht die bei Laserenergiedichten  $< 0.6 \text{ J/cm}^2$  gelasert wurde.

bestimmen ist. Eine Ausnahme bildet die Schicht, die eine HF Behandlung bekommen hat und bei Raumtemperatur gelasert wurde; bei dieser setzt die Widerstandserhöhung bereits bei  $0,44 \text{ J/cm}^2$  ein. Dies deutet auf ein früheres Aufbrechen der Schicht hin.

Die Messergebnisse aus Abbildung 6.7 zeigen, dass der Einsatz der erhöhten Substrattemperatur den minimalen Widerstand, unabhängig von der HF-Behandlung, um eine Größenordnung im Vergleich zur Prozessierung bei Raumtemperatur reduziert. Dies kann an der geänderten Rekristallisationsgeschwindigkeit bei erhöhter Substrattemperatur liegen, die wie bereits in Kapitel 6.2 diskutiert, einen Einfluss auf die Kristallinität der Schicht haben kann und damit auch auf den Schichtwiderstand.

Zudem führt der Einsatz von HF vor der Laserprozessierung zu einer Verschiebung um ca.  $0.05 \text{ J/cm}^2$  der Kurven hin zu kleineren Laserenergien. Dies kann damit erklärt werden, dass der HF-Schritt die Oxidhülle der Nanopartikel entfernt hat. Diese muss nun nicht mehr erst durch den Laser aufgebrochen werden, damit sich die Nanopartikel vernetzen können und eine Leitfähigkeit der Schicht herstellen.

Mit Hilfe des Bildes eines Aufschmelzens und Vernetzens der Nanopartikel während der Laserbearbeitung lässt sich das generelle Verhalten der Messungen mit Hilfe der sogenannten Perkolations-theorie für Systeme, die aus einer Mischung eines leitenden Materials und eines nicht leitenden Materials bestehen, beschreiben (vgl. Kapitel 2.4). In diesem Fall ist das leitende Material das dotierte Silizium (vgl. Kapitel 2.3) und das nicht leitende Material

die Umgebungsluft bzw. das darunterliegende Glassubstrat.

Wie in Abbildung 6.8 a) schematisch gezeigt, besteht in einer Nanopartikelschicht, die nicht oder nur mit sehr geringer Laserenergiedichte bearbeitet wurde, zwar ein Perkulationspfad, der elektrische Widerstand ist auf Grund der sehr hohen Grenzflächenanzahl zwischen den einzelnen Nanopartikeln jedoch sehr hoch. Hin zukommt, dass die Partikel, in Abhängigkeit der Verwendung einer HF-Behandlung der Nanopartikel, eine Siliziumdioxid-Hülle haben, die gegebenenfalls durchtunnelt werden muss, um einen Stromfluss herzustellen. In Abbildung 6.8 b) wird schematisch eine Probe gezeigt, die im Bereich zwischen  $0.2 \text{ J/cm}^2$  und  $0.64 \text{ J/cm}^2$  gelasert wurde. Die Nanopartikel sind aufgeschmolzen und die Grenzflächen reduziert. Die flüssige Siliziumschicht fängt an zu entnetzen, hat jedoch zum Zeitpunkt der Erstarrung noch eine hohe Überlappungsrate zwischen den  $\mu$ -Strukturen, die zu einer hohen Anzahl von das System komplett durchziehenden Siliziumclustern führen, so dass die gesamte Schicht einen elektrischen Widerstand aufweist, der dem des Siliziums ähnelt. Dabei hat auf Grund der hohen Leitfähigkeit des Siliziums die Anzahl der vollständig die Schicht durchziehenden Siliziumcluster nur einen geringen Einfluss auf den resultierenden Gesamtwiderstand des Systems, was den relativ konstanten Schichtwiderstandswert im Laserenergiedichtenbereich zwischen  $0,25 \text{ J/cm}^2$  und  $0,58 \text{ J/cm}^2$  erklärt. Sobald jedoch ab einer Laserenergiedichte von  $0.7 \text{ J/cm}^2$  das flüssige Silizium soweit entnetzt, dass die Perkolationsschwelle  $w_l$  unterschritten wird, existiert kein Siliziumcluster mehr, der das gesamte System durchzieht, und der Widerstand springt sprunghaft um einige Größenordnungen an bzw. ist nicht mehr bestimmbar (vgl. Abbildung 6.8 c)).



# Untersuchung der filmbildenden Eigenschaften während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln mittels einer COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> Simulation

In diesem Kapitel wird eine zweidimensionale numerische Strömungsmechaniksimulation (engl. Computational Fluid Dynamics, CFD) in COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> entwickelt. Diese Simulation ermöglicht es ein Verständnis für die bei der Benetzung wichtigen physikalischen Parameter zu entwickeln, und so geschlossene Schichten während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Fremdsubstraten zu erzeugen.

## 7.1. Theoretische Beschreibung des Modells

Diese CFD-Simulation basiert auf einem Euler'schen Ansatz, bei der das Strömungsverhalten auf einem festen kartesischen Rechengitter, das dem Interface zwischen den zwei Materialien während der Simulation nicht folgt [154], beschrieben wird. Der schematische Aufbau der Simulationsgeometrie mit einem kartesischem Rechengitter ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

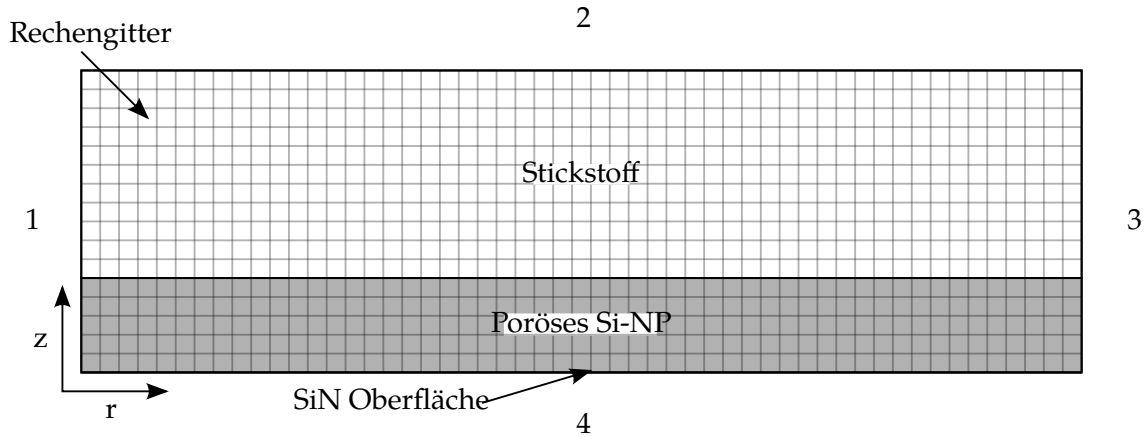


Abbildung 7.1.: Schematischer Aufbau der CFD Simulation inklusive euklidischem Rechengitter.

Um das Interface zwischen zwei Fluiden auf dem Rechengitter zu verfolgen, ist es nötig, eine zusätzliche Funktion einzuführen. In dieser Arbeit wird dazu die konservative Niveaumengenmethode (oder Level Set Methode, engl. Conservative Level Set Method) genutzt. Hierfür wird, wie in Gleichung 7.1 gezeigt, eine verschmierte Heavyside-Funktion  $\phi$  (auch Level Set Funktion genannt) genutzt, deren 0,5-Kontur zur Separierung der Fluide dient. Die Heavyside-Funktion nimmt den Wert 0 in Fluid A und 1 in Fluid B an und beschreibt das Interface durch den Übergang von 0 zu 1 wie in Gleichung 7.1 dargestellt.

$$\phi(\mathbf{X}, t) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \mathbf{X} \text{ in Fluid A ist.} \\ 1 & \text{wenn } \mathbf{X} \text{ in Fluid B ist.} \end{cases} \quad (7.1)$$

Dies kann jedoch nicht schlagartig geschehen, da es ansonsten zu numerischen Instabilitäten beim numerischen Lösen der Differentialgleichung kommt, weshalb der Übergang, wie bereits in Kapitel 5.3 beschrieben, geglättet werden muss.

Das Fließverhalten der Fluide selbst wird in dieser Arbeit mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung (Gleichung 7.2) für inkompressible Flüssigkeiten und Gase und der Impulsgleichung (Gleichung 7.3) beschrieben:

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{U} \right) = \nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \mu_v (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T)) + F_{bf}, \quad (7.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (7.3)$$

wobei  $\mu_v$  und  $\rho$  für die dynamische Viskosität und die Dichte der Materialien stehen und  $\mathbf{U}$  für das Geschwindigkeitsfeld, mit der sich die Materialien bewegen und  $p$  unter welchem Druck sie stehen. Der Term  $F_{bf}$  steht für alle Volumenkräfte, die auf die Materialien einwirken, wie z.B. die Gravitation. Auf diesen Term wird später genauer eingegangen.

Die Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Fluide kann in diesem Fall genutzt werden, da flüssiges Silizium nach Li et al. [106] als inkompressibel angenommen werden kann. Dahingegen ist Stickstoff in gasförmiger Form generell als kompressibel anzusehen. Kommt es jedoch in dem zu beschreibenden System zu Flussgeschwindigkeiten von weniger als 100 m/s, so kann die Kompressibilität nach Depcik et al. [45] vernachlässigt werden, weil das Gas beim Auftreffen auf Hindernisse, wie zum Beispiel Wände, nicht hinreichend genug komprimiert wird, um eine signifikante Änderung der Dichte zu bewirken. Da es in dem hier zu beschreibenden System keinen Druckunterschied gibt und der Fluss des flüssigen Siliziums nur von der Oberflächenspannung getrieben wird, ist keine Flussgeschwindigkeit über 100 m/s zu erwarten. Daher wird die Kompressibilität des Stickstoffs in dem hier vorliegendem Fall vernachlässigt.

Im Folgenden wird näher auf die Volumenkräfte  $F_{bf}$  eingegangen, die in Gleichung 7.2 benötigt werden, um das Fließverhalten zu beschreiben. Dabei werden zwei Kräfte berücksichtigt: die Gravitation und die Oberflächenspannung.

Die Gravitation wird mit Hilfe der Fallbeschleunigung  $\mathbf{g}$  in Gleichung 7.4

$$\mathbf{F}_g = \mathbf{g}\rho \quad (7.4)$$

beschrieben, wobei  $\mathbf{g}$  wie folgt definiert wird:

$$\mathbf{g}(r, z) = \begin{pmatrix} 0 \\ -9,81 \frac{m}{s^2} \end{pmatrix}, \quad (7.5)$$

$r, z$  sind Raumkoordinaten wie in Abbildung 7.1 definiert.

Da die Oberflächenspannung dafür sorgt, dass sich die beiden berücksichtigten Fluide Stickstoff und Silizium entmischen, wird im Folgenden genauer auf die Beschreibung der Oberflächenspannung eingegangen. Um die Oberflächenspannung zu modellieren, müssen als erstes die lokale Grenzflächennormale  $\hat{\mathbf{n}}$  (Gleichung 7.6) und die Krümmung  $\eta$  (Gleichung 7.7) der Grenzfläche als Geometrieparameter definiert werden.

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (7.6)$$

$$\eta = -\nabla \hat{\mathbf{n}} \quad (7.7)$$

Der Druckabfall über das Interface der beiden Fluide kann mittels der Laplaceschen Gleichung 7.8 [102] beschrieben werden; diese verknüpft den Druckunterschied  $p_{A,B}$  zwischen den Fluiden A und B (vgl. Abbildung 7.2) mit der Oberflächenspannung, die mittels der Multiplikation des materialabhängigen Oberflächenspannungskoeffizienten  $\sigma_o$  und der Krümmung  $\eta$  berechnet wird [36].

$$p_s = p_B - p_A = \sigma_o \eta = F_s \quad (7.8)$$

Um nun aus diesem skalaren Wert eine gerichtete Kraft per Interfacefläche  $\mathbf{F}_s$  (vgl. Gleichung 7.9) für jeden Punkt  $\mathbf{x}_s(r, z)$  des Interfaces zu berechnen, muss Gleichung 7.8 mit der Grenzflächennormalen  $\hat{\mathbf{n}}$  multipliziert werden [21].

$$\mathbf{F}_s = \sigma_o \eta \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}_s(r, z)) \quad (7.9)$$

Die Krümmung  $\eta(\mathbf{x}_s)$  ist positiv definiert, wenn sich die Grenzfläche konkav in Fluid B hinein krümmt, während die Grenzflächennormale  $\hat{\mathbf{n}}$  immer in Fluid B hinein zeigt, wie in Abbildung 7.2 gezeigt.

Um die Punkte  $\mathbf{x}_s(r, z)$  zu bestimmen, die sich auf der 0,5-Kontur und der in Abbildung 7.2 gezeigten Übergangszone befinden, wird die Level Set-Funktion  $\phi(\mathbf{X}, \mathbf{t})$  mit einer (geglätteten) Dirac Delta-Funktion  $\delta_s$  (vgl. Gleichung 7.10) multipliziert, deren Zentrum sich um die 0,5-Kontur erstreckt.

$$\delta_s = 6 \cdot |\nabla \phi(\mathbf{X}, \mathbf{t})| \cdot |\phi(\mathbf{X}, \mathbf{t}) (1 - \phi(\mathbf{X}, \mathbf{t}))|. \quad (7.10)$$

So ergibt sich aus Gleichung 7.9 für die von der Oberflächenspannung verursachte Kraft auf das Interface zwischen den beiden Fluiden folgende Gleichung:

$$\mathbf{F}_{st} = \sigma_o \eta \hat{\mathbf{n}} \delta_s. \quad (7.11)$$



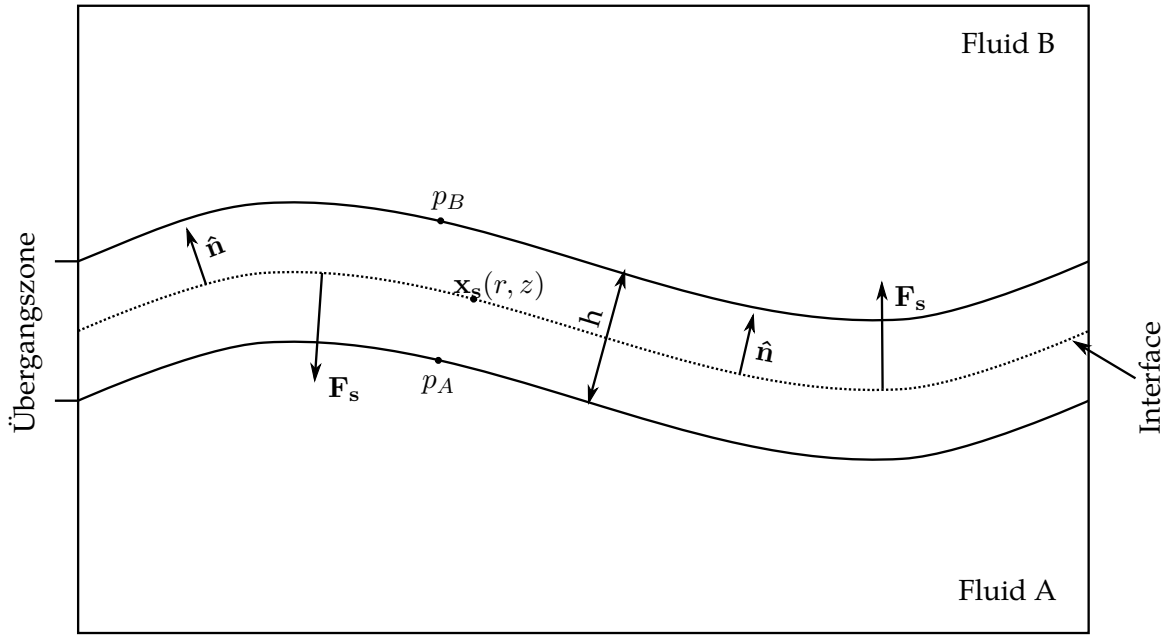


Abbildung 7.2.: Übergangszone zwischen zwei Fluiden. Die Übergangsregion hat die Dicke  $h$ ;  $\hat{\mathbf{n}}$  zeigt beispielhaft die Grenzflächennormale, die per Definition immer in Richtung von Fluid B zeigt,  $\mathbf{F}_s$  die Kraft per Interface-Fläche und  $p_{A,B}$  den Druck in Fluid A und B (nach [21]).

Für Gleichung 7.11 wird, bedingt durch die Verwendung der Krümmung  $\eta$ , die zweite Ableitung der Level Set-Funktion benötigt. Bei diesem Term kommt es jedoch zu Problemen während des numerischen Lösens, da es zu einem Aufschwingen der Lösung kommen kann [36]. Daher wird Gleichung 7.11 nach Lafaurie et al. [101] folgendermaßen umgeformt:

$$\mathbf{F}_{st} = \sigma_o \eta \hat{\mathbf{n}} \delta_s = \nabla \cdot \mathbf{T} = \nabla \cdot (\sigma (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}}^T)) \cdot \delta_s, \quad (7.12)$$

sodass  $\mathbf{F}_{st}$  mit Hilfe des kapillaren Stresstensors  $\mathbf{T}$  und der Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$  ausgedrückt werden kann [101] und eine erhöhte Stabilität des numerischen Löserters erreicht wird.

Daher ergibt sich die gesamt wirkende Volumenkraft  $\mathbf{F}_{bf}(r, z)$  in Summe zu:

$$\mathbf{F}_{bf}(r, z) = \mathbf{F}_{st}(r, z) + \mathbf{g}(r, z). \quad (7.13)$$

Um die Navier-Stokes-Gleichung lösen zu können, müssen die dynamische Viskosität  $\mu_v$  und die Dichte  $\rho$  des beschriebenen Systems modelliert werden. In diesem Modell wird

im Gegensatz zum klassischen Ansatz, bei dem für jedes Fluid einzeln die Navier-Stokes-Gleichung (Gleichung 7.2) gelöst wird, mit einem Einphasenansatz gearbeitet. Mit Hilfe der Level Set-Funktion  $\phi$  (Gleichung 7.1) werden die dynamische Viskosität  $\mu_v$  und die Dichte  $\rho$  wie folgt neu definiert:

$$\mu_v = \mu_{vA} + (\mu_{vB} - \mu_{vA}) \phi \quad (7.14)$$

$$\rho = \rho_A + (\rho_B - \rho_A) \phi. \quad (7.15)$$

$\mu_{vA,B}$  und  $\rho_{A,B}$  stellen die dynamische Viskosität bzw. Dichte in Fluid A bzw. B dar. Die lokalen Materialparameter  $\mu_v$  und  $\rho$  werden nun zu jedem Zeitpunkt  $t$  und Ort  $\mathbf{X}$  über die Level Set-Funktion bestimmt, deren Entwicklung wiederum von den berechneten Ergebnissen abhängt und daher während der Simulation ständig neu automatisch reinitialisiert wird. Nun kann die Navier-Stokes-Gleichung auf das gesamte Modell angewendet werden, als ob nur ein Fluid existieren würde.

Die Benutzung des Einphasenmodells hat den Vorteil, dass das Fließverhalten der porösen Nanopartikelschicht in einem effektiven Mediumansatz beschrieben werden kann, anstatt jeden einzelnen Nanopartikel und den Stickstoff in den Lücken zwischen den Nanopartikeln zu berücksichtigen, was ein außerordentlich verzerrtes und komplizierteres Rechengitter zufolge hätte und mit einem erheblichen Rechen- und Zeitaufwand verbunden ist.

Um das System numerisch lösen zu können, müssen an den vier Grenzflächen des Modells (vgl. Abbildung 7.1) Randbedingungen gesetzt werden. Um die Grenzfläche zum Substrat (4, vgl. Abbildung 7.1) zu modellieren, wird eine vom Kontaktwinkel  $\Theta$  abhängige Oberflächenrandbedingung verwendet (vgl. Gleichung 7.16). Diese Randbedingung fügt an der Grenzfläche zum Substrat eine zusätzliche Kraft  $\mathbf{F}_{fr}$  auf das Interface der beiden Fluide hinzu, die für eine Be- oder Entnetzung (vgl. Kapitel 2.2) des Substrates sorgt [36].

$$-\mathbf{F}_{fr} = \sigma_o(\mathbf{n}_{wand} - \hat{\mathbf{n}} \cdot \cos(\Theta))\delta_s \quad (7.16)$$

Um die Grenzflächen 1 und 3 (vgl. Abbildung 7.1) zu beschreiben, wird eine symmetrische Randbedingung gewählt, was zu einer Spiegelung der Randzellen führt. An der Grenzfläche 2 wird eine sogenannte „no slip“ Randbedingung benutzt, bei der das Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{U}$  zu null gesetzt wird.

### 7.1.1. Simulation des Benetzungsverhaltens von flüssigem Silizium auf einem siliziumnitridbeschichteten Glassubstrat

In einem ersten Schritt wird die Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf einem siliziumnitridbeschichteten Glassubstrat, wie in Kapitel 6 experimentell durchgeführt, beschrieben und mit dem Experiment verglichen.

Auf Grund der Porosität von 65% [103] wird eine Schicht mit einer homogenen Verteilung von 65% Stickstoff und 35% flüssigem Silizium als Startzustand angenommen, wie in Abbildung 7.3 a) dargestellt. Um diese Mischung in der Simulation nachzubilden, wird die Level Set-Variable wie folgt modifiziert:

$$\phi(\mathbf{X}, t) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \mathbf{X} \text{ in Stickstoff ist} \\ 0.35 & \text{wenn } \mathbf{X} \text{ in der Si/N Mischung ist} \end{cases}, \quad (7.17)$$

sodass aus den Gleichungen 7.14 und 7.15 die effektiven Materialparameter der Mischschicht ermittelt werden. Aufgrund der Oberflächenspannung zieht sich das Silizium innerhalb der ersten paar Nanosekunden an zufälligen Orten zusammen (vgl. Abbildung 7.3 b)) und bildet eine poröse Schicht vergleichbar mit der zu beschreibenden Nanopartikelschicht (vgl. Abbildung 6.3).

Um die Formung des Dünnsfilms korrekt zu beschreiben, muss bekannt sein, wie lange die Siliziumschmelze flüssig ist. Dazu werden die in Kapitel 6.1 mittels Simulation bestimmten Schmelzdauern genutzt (vgl. Tabelle 6.2).

Es werden Schmelzzeiten zwischen 0 ns bei  $0,25 \text{ J/cm}^2$  und 249 ns bei einer Laserenergiedichte von  $0,58 \text{ J/cm}^2$  erreicht. Da es ab einer Laserenergiedichte von  $0,44 \text{ J/cm}^2$  zu keinen prinzipiellen Änderungen in der Struktur der gelaserten Nanopartikelschicht kommt, wie in Abbildung 6.3 c) zu sehen, wird eine Silizium-Grenzflächenschmelzdauer von 100 ns für die Simulation berücksichtigt.

Die Materialparameter, die zur Modellierung der schichtbildenden Eigenschaften genutzt werden, sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1.: Materialparameter, die zur Modellierung der schichtbildenden Eigenschaften genutzt werden. (fl. = flüssig, gasf. = gasförmig)

Formelzeichen	Beschreibung	Wert/Funktion
$\rho_{liSi}$	Dichte fl. Si	$2330 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [35]
$\rho_{GasN}$	Dichte gasf. Stickstoff	$1,25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [35]
$\mu_{Si}$	Dynamische Viskosität fl. Si	$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [35]
$\mu_{GasN}$	Dynamische Viskosität gasf. Stickstoff	$2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [35]
$\sigma$	Oberflächenspannungskoeffizient	$0,72 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ [93]
$\theta_{SiSiN}$	Kontaktwinkel fl. Si auf Glas	$90^\circ$ (für sehr kleine Zeiträume) [50]

Der typische Gleichgewichts-Kontaktwinkel von flüssigem Silizium auf Siliziumnitrid liegt laut Duffy et al. bei ungefähr  $50^\circ$  [52]. Es wurde jedoch ebenfalls gezeigt, dass in der kurzen Zeit von 100 ns, in der die Siliziumschmelze flüssig ist, kein Gleichgewichts-Kontaktwinkel erreicht wird, sondern sich ein Nichtgleichgewichtskontaktwinkel von  $90^\circ$  ausbildet [52].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Simulation vorgestellt und diskutiert.

## 7.2. Ergebnisse der COMSOL Multiphysics® Simulation

Das Ergebnis der in den Abschnitten 7.1 und 7.1.1 vorgestellten COMSOL Multiphysics® Simulation ist in Abbildung 7.3 unter der Annahme einer Schmelzdauer von 100 ns, für Laserenergiedichten  $\geq 0.44 \text{ J/cm}^2$  eine berechtigte Annahme, dargestellt. Abbildung 7.3 zeigt die Siliziumschmelze bzw. den Dünnsfilm für ausgewählte Zeiten von 0 ns, 0,25 ns, 50 ns und 100 ns. Nach der Initialisierung der 400 nm dicken Schicht aus einem Silizium/Stickstoff-Gemisch von 35% bzw. 65% bei 0 ns (vgl. Abbildung 7.3 a)), führt die Oberflächenspannung zu einer zufälligen Agglomeration des Siliziums an zufälligen Orten, wie in Abbildung 7.3 b) nach 25 ns gezeigt. Unter der Annahme eines instantanen Aufschmelzens der Nanopartikelschicht kann dieses flüssige poröse Netzwerk zur Beschreibung der Nanopartikelschicht direkt nach dem vollständigem Aufschmelzen genutzt werden. Wie bereits in Kapitel 6.1 diskutiert, erfolgt das Aufschmelzen der Schicht innerhalb weniger Nanosekunden, sodass die Annahme eines sofortigen Aufschmelzens der Schicht zulässig ist. Die gebildeten Silizium-Agglomerate ziehen sich mit fortschreitender Zeit weiter zusammen und setzen sich auf Grund der höheren Dichte als Stickstoff auf dem Siliziumnitrid-Substrat ab, auf dem es bedingt durch den Ungleichgewichtskontaktwinkel von  $90^\circ$  zu einem Entnet-

zen (vgl. Kapitel 2.2) und Bildung von  $\mu$ -Strukturen kommt, wie in Abbildung 7.3 b) - d), gezeigt.

Das simulierte Benetzungsverhalten stimmt mit dem im vorangegangenen Kapitel 6 experimentell gezeigten,  $\mu$ -Strukturen-Dünnsfilm (vgl. Abbildung 6.3) überein. Da der flüssige Silizium-Dünnsfilm kurz nach dem hier gezeigten Zeitpunkt bei 100 ns mit dem Wiedereerstarrungsprozess beginnt, sind keine weiteren strukturellen Veränderungen der Schicht nach dem hier diskutierten Zeitrahmen von 100 ns zu erwarten.

Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, steht die Bildung dieser  $\mu$ -Strukturen in Kontrast zu den Ergebnissen, die bei der Laserbearbeitung von kompakten (Dichte = 100%) Siliziumdünnschichten beobachtet werden. Wird eine kompakte Siliziumschicht, z.B. aus amorphem Silizium, laserbearbeitet, so entsteht bei der Verwendung geeigneter Laserparameter eine homogene und dichte Polysiliziumschicht, wie beispielhaft von Andrä et al. [11] oder Same-shima et al. [138] gezeigt. Um diesen Versuch unter den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsparametern nachzustellen, wird eine 400 nm dicke amorphe Siliziumschicht mittels Kathodenzerstäubung (vgl. Kapitel 4.2) auf ein mit Siliziumnitrid beschichtetes Glassubstrat aufgebracht und bei  $0,51 \text{ J/cm}^2$  laserbearbeitet und das Ergebnis mit der Literatur und der Simulation verglichen. Wie in Abbildung 7.4 gezeigt, entsteht bei der Bearbeitung einer kompakten Siliziumschicht, mit den in dieser Arbeit verwendeten Bearbeitungsparametern, eine geschlossene und homogene Schicht.

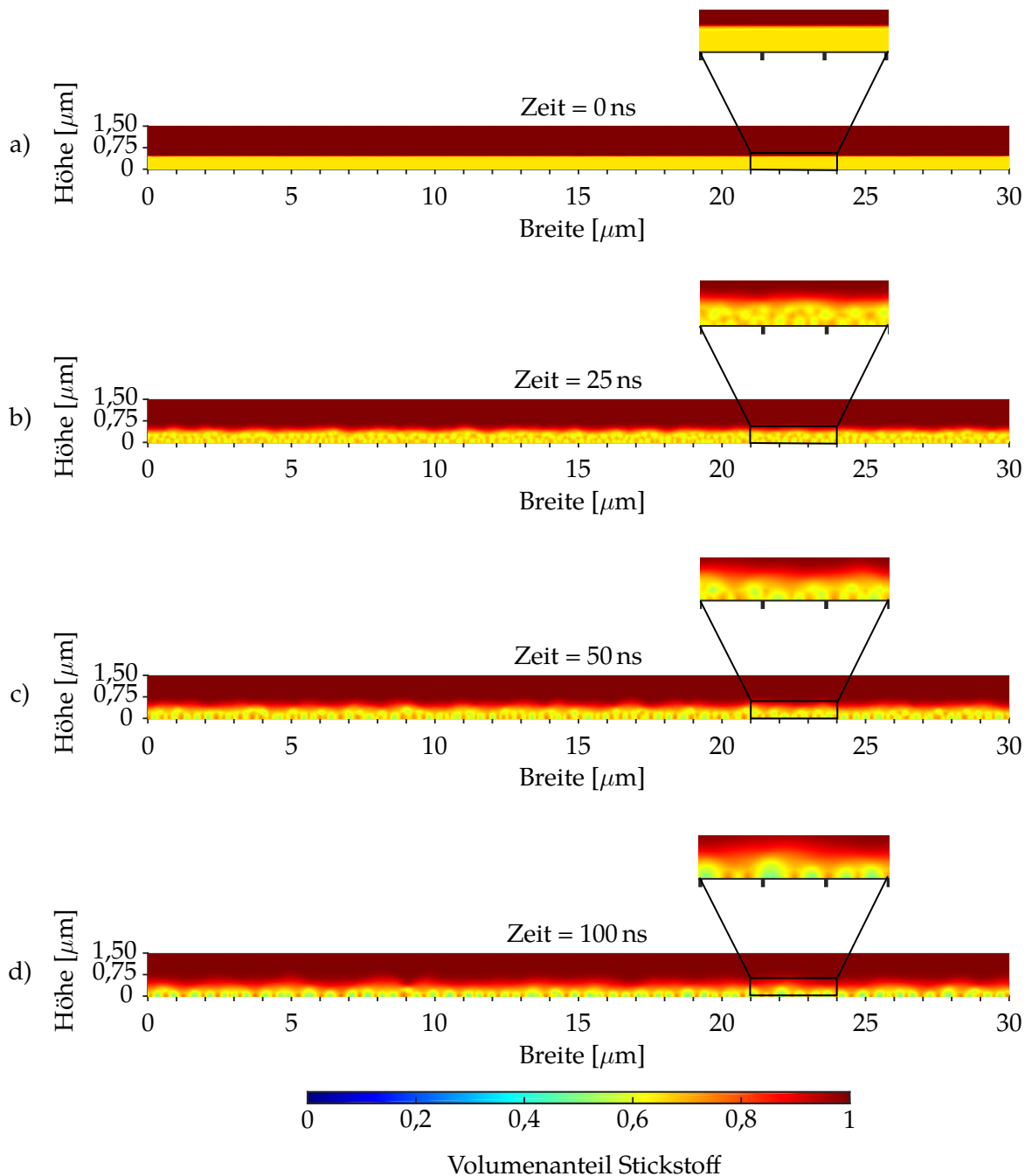


Abbildung 7.3.: CFD Simulation einer flüssigen Siliziumschicht mit einer Porosität von 65% auf einem Glassubstrat mit einem Kontaktwinkel von  $90^\circ$  nach 0 ns (a)), 25 ns (b)), 50 ns (c)) und 100 ns (d)). Mit zunehmender Zeit kommt es zu einer Tropfenbildung, dem sogenannten Entnetzen [30].

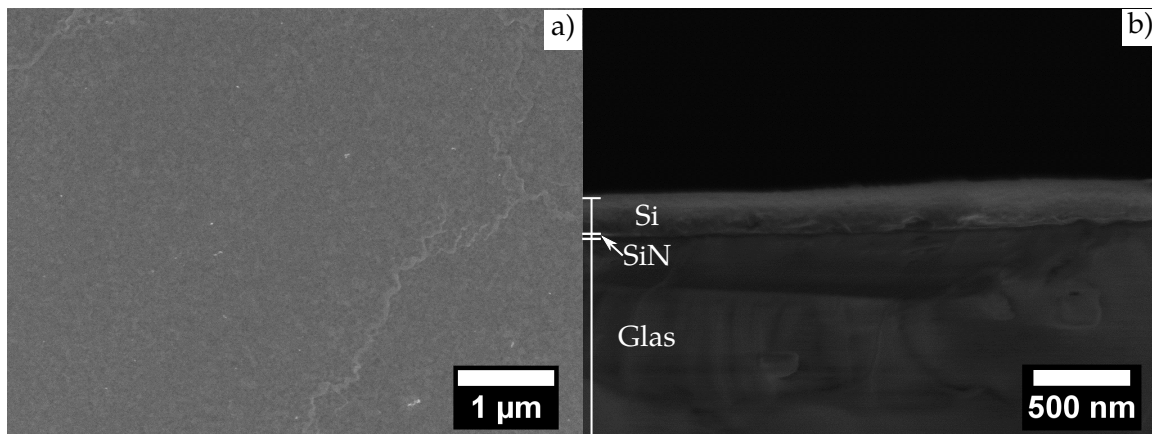


Abbildung 7.4.: REM-Aufnahme einer gelaserten, mittels Kathodenzerstäubung hergestellten, Siliziumdünnschicht Probe auf einem mit 80 nm Siliziumnitrid beschichteten Glassubstrat in der Aufsicht (a) und im Querschnitt (b). Nach der Laserbearbeitung entsteht eine homogene und geschlossene Silizium Schicht.

In Abbildung 7.5 wird die Simulation dazu genutzt, um den zuvor beschriebenen Versuch nachzustellen und damit die Simulation weiter zu validieren. Dazu wird eine 400 nm dicke kompakte Siliziumschicht berücksichtigt, bei der eine instantane Verflüssigung während des Laserprozesses angenommen wird. Abbildung 7.5 a) zeigt das Ergebnis zum Zeitpunkt 0 ns, Abbildung 7.5 b) zum Zeitpunkt 100 ns. Wie für den zuvor diskutierten Versuch beobachtet, kommt es im berücksichtigten Zeitrahmen von 100 ns zu keinen Entnetzungseffekten (vgl. Kapitel 2.2), und die grundlegende Struktur der Schicht ändert sich nicht, obwohl ein Nichtgleichgewichts-Kontaktwinkel von  $90^\circ$  zwischen dem Silizium und dem Siliziumnitrid berücksichtigt wird. Wie von Seemann et al. gezeigt, wird ein Aufbrechen der Dünnschicht mit einer Dicke von mehr als 100 nm nur durch die Bildung von Nukleationskeimen an Staubpartikeln oder anderen Inhomogenitäten ausgelöst [147].

Dieser Umstand erklärt die Bildung der  $\mu$ -Strukturen während der Laserbearbeitung einer porösen Siliziumnanopartikelschicht. Die Poren in der Schicht verhalten sich als Inhomogenitäten und führen zu einem Aufbrechen der flüssigen Siliziumschicht, so dass ein Entnetzen eingeleitet und keine dichte und homogene Schicht erzeugt wird.

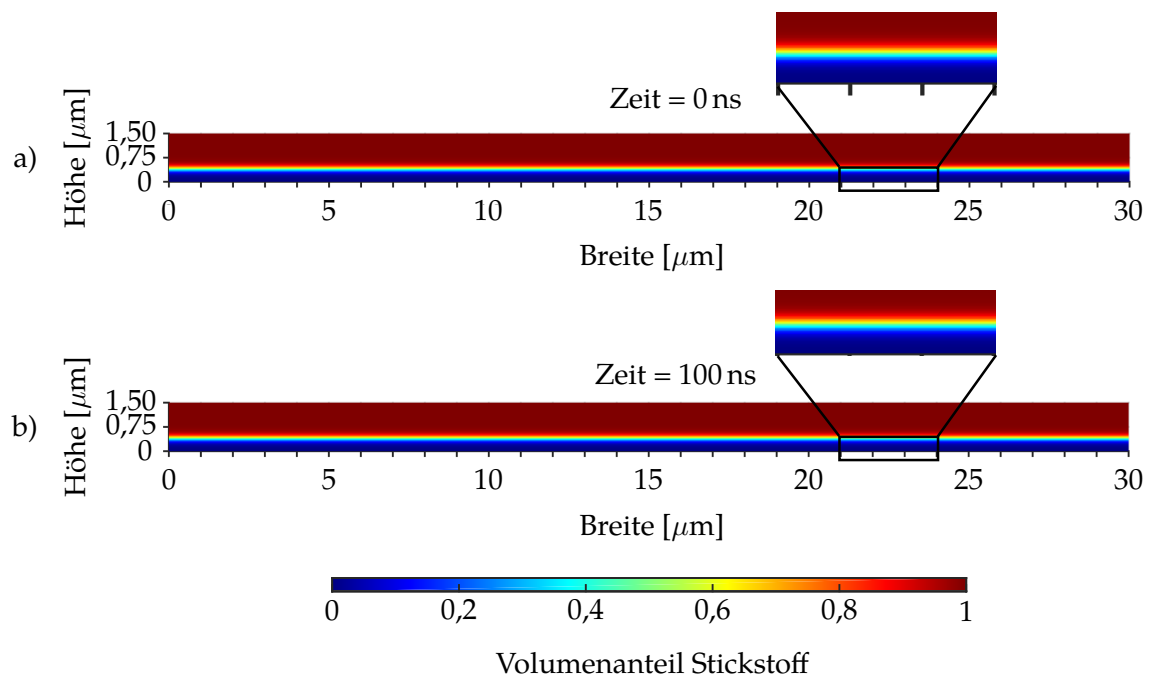


Abbildung 7.5.: CFD-Simulation einer flüssigen Siliziumschicht mit einer Porosität von 0% auf einem Glassubstrat mit einem Kontaktwinkel von  $90^\circ$  nach 0 ns (a)) und 100 ns (b)). Trotz des Kontaktwinkels von  $90^\circ$  tritt keine Entnetzung des geschmolzenen Siliziums auf [30].

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass für die Bildung einer homogenen und geschlossenen Schicht mittels Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln zwei wichtige Parameter zu berücksichtigen sind:

- die Oberflächenenergie des Substrates, bzw. daraus resultierend der Ungleichgewichts-kontaktwinkel zwischen Schmelze und Substrat (vgl. Kapitel 2.2) und
- die Porosität der Nanopartikelschicht.

Im folgenden wird daher mit Hilfe des entwickelten Simulationsmodells untersucht, unter welchen experimentellen Bedingungen eine geschlossene Siliziumschicht erzeugt werden kann.



### 7.2.1. Bestimmung der optimalen Prozessparameter zur Generierung einer geschlossenen Siliziumschicht

Um die Schichtbildung während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Fremdsubstrat zu optimieren, werden die zwei wichtigen Schichtbildungsparameter, Kontaktwinkel und Schichtporosität (vgl. Kapitel 7.2), mit Hilfe der COMSOL Multiphysics® Simulation variiert. In einem ersten Schritt wird nur der Kontaktwinkel variiert und Schichtporosität konstant bei 65% gehalten. Ab einem Kontaktwinkel von  $\leq 20^\circ$  bildet sich, wie in Abbildung 7.6 a) dargestellt, eine geschlossene Schicht aus.

#### Modifizierung der Oberflächenenergie

Ein Kontaktwinkel von  $20^\circ$  tritt jedoch nur auf, wenn die Oberflächenenergie des flüssigen Siliziums ( $0,7\text{--}0,8 \text{ J/m}^2$  [153]) deutlich kleiner ist als die Oberflächenenergie des Substrates ( $\text{Si}_3\text{N}_4$   $1 \text{ J/m}^2$  [108]). Da die Substrate, die typischerweise in einem Laserprozess eingesetzt werden, wie Glas, Polymersubstrate oder Keramiken, typischerweise eine Oberflächenenergie von kleiner als  $1,1 \text{ J/m}^2$  [108] [126] [86] aufweisen, ist es schwer, auf diesen Substraten einen Nichtgleichgewichtskontaktwinkel von  $20^\circ$  zu erreichen.

Um dieses Kriterium aufzuweichen, muss entweder die Oberfläche der Substrate so modifiziert werden, dass eine Erhöhung der Oberflächenenergie erfolgt oder es muss eine neue Art Substrat mit einer hohen Oberflächenenergie gefunden werden. Eine Erhöhung der Oberflächenenergie kann durch eine Veränderung der Oberflächenchemie z.B. mit Hilfe einer Plasma-Behandlung erreicht werden. Wie von Hegemann et al. gezeigt, ist es zum Beispiel möglich, eine zeitlich stabile Oberflächenmodifikation von Polymersubstraten mittels Plasmabehandlung zu erzeugen und damit die Oberflächenenergie des Polymers einzustellen [76]. Es ist jedoch nicht klar, in wieweit diese Oberflächenmodifikation stabil gegenüber den Temperaturen ist, die an der Grenzfläche zwischen Silizium und Substrat auftreten.

Die Alternative zu einer Oberflächenmodifikation stellt die Verwendung eines Metallsubstrates dar. Metalle weisen eine Oberflächenenergie zwischen  $1,5 \text{ J/m}^2$  und  $4 \text{ J/m}^2$  [181] auf, was einer deutlichen Erhöhung im Vergleich zur Oberflächenenergie der gängigen Substrate darstellt. Der Nachteil bei der Verwendung von Metallsubstraten ist die Bildung von Eutektika, falls der Silizium/Metall-Übergang während der Laserbearbeitung schmilzt [109] [118]. Außerdem können Metallatome in das Silizium eindiffundieren, was zu tiefen Fehlstellen und damit deutlich verminderten elektronischen Eigenschaften führen kann [173]. Zudem führt die elektrische Leitfähigkeit der Metalle dazu, dass die Bandbreite elektronischer Anwendungen z.B. auf Diodenanwendungen begrenzt ist, da zum Beispiel Transistoren kurzgeschlossen werden.

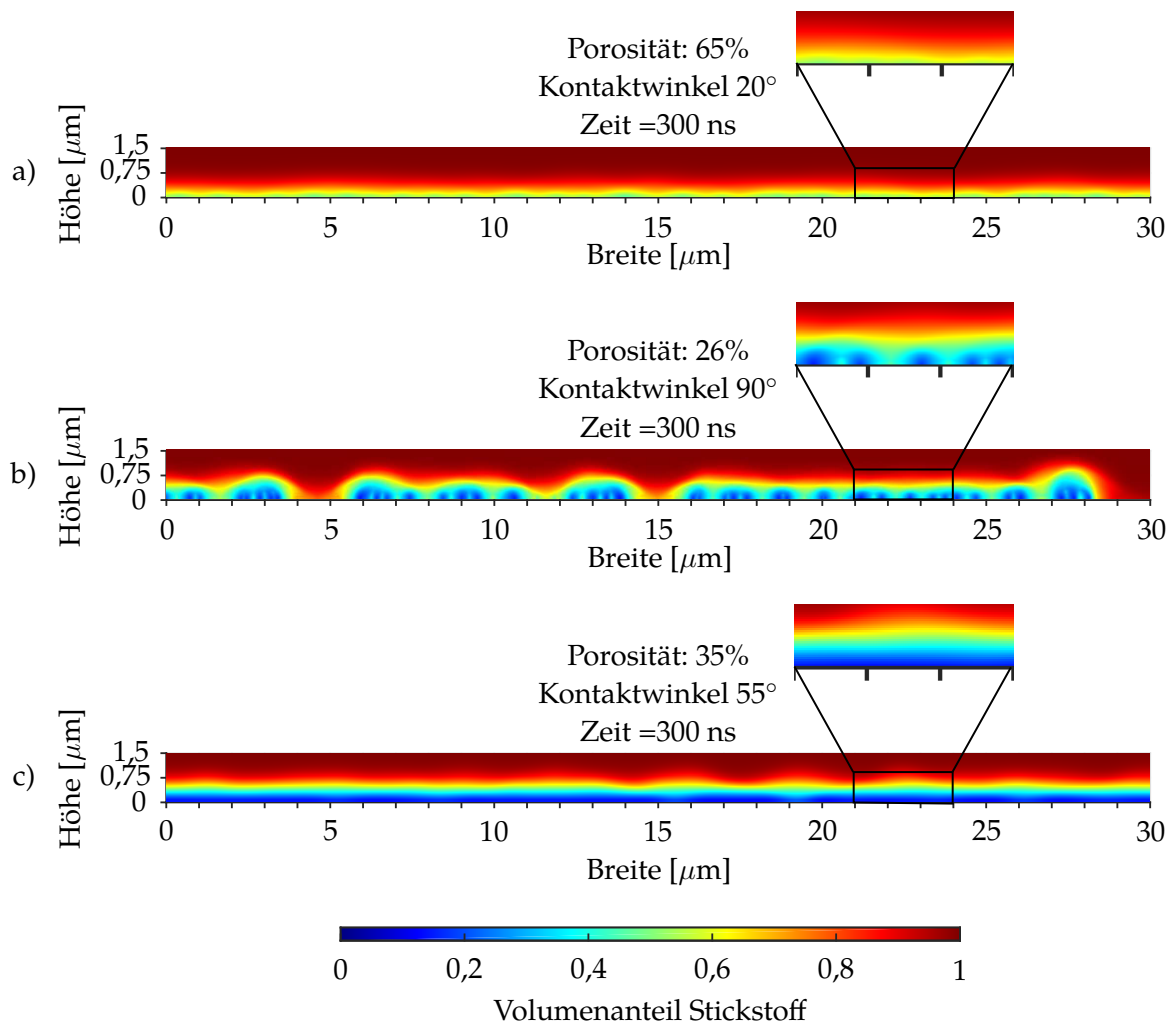


Abbildung 7.6.: Simulation des Stickstoff Volumenanteils einer 400 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht unter unterschiedlichen Startbedingungen. a) zeigt das Simulationsergebnis nach 300 ns bei einer Ausgangsporosität von 65% und einem Kontaktwinkel von 20°. b) zeigt das Simulationsergebnis nach 300 ns bei einer Ausgangsporosität von 26% und einem Kontaktwinkel von 90°. c) zeigt das Simulationsergebnis, falls die Parameter Porosität und Kontaktwinkel gleichzeitig zu 35% und 55° geändert werden. In diesem Fall entsteht eine kompakte und 100% dichte Siliziumschicht.

### Modifizierung der Schichtporosität

Zur Optimierung der schichtbildenden Eigenschaften wird zusätzlich der Faktor der Schichtporosität untersucht. Wie in Kapitel 7.2 zuvor bereits gezeigt, spielt dieser eine wichtige Rolle bei der Dünnschichtbildung. Dazu wird die Porosität bei konstantem Kontaktwinkel von 90° auf den unter Annahme von kugelförmigen Nanopartikeln theoretisch niedrigs-

ten Wert von 26% gesenkt [71]. Wie in Abbildung 7.6 b) gezeigt, führt diese Reduktion der Porosität zwar zu einer etwas kompakteren Schicht, diese ist jedoch noch an einigen Stellen aufgerissen. Außerdem erhöht sich die Zeit, bis sich das System strukturell nicht mehr ändert, auf 300 ns.

### **Modifizierung der Schichtporosität und des Kontaktwinkels**

Im folgenden werden, sowohl die Schichtporosität als auch der Kontaktwinkel variiert. Bei einem Kontaktwinkel von  $55^\circ$  reicht eine Reduzierung der Porosität auf unter 40% aus, um innerhalb von 300 ns eine geschlossene und dichte Siliziumschicht zu erzeugen (vgl. Abbildung 7.6 c)). Der Kontaktwinkel von  $55^\circ$ , der dem Gleichgewichtskontaktwinkel von flüssigem Silizium auf Siliziumnitrid entspricht [52], könnte entweder durch ein längeres Flüssighalten des Siliziums oder ein alternatives Substrat mit einer erhöhten Oberflächenenergie erreicht werden. Um die Schmelze längere Zeit flüssig zu halten, so dass der Gleichgewichtskontaktwinkel eintreten kann, ist der in dieser Arbeit verwendete gepulste Excimerlaser auf Grund der geringen Pulsdauer nicht geeignet (vgl. Kapitel 2.1.4); eine Verwendung eines kontinuierlichen Lasers könnte eine geeignete Wahl darstellen. Dann müsste jedoch ein temperaturstabileres Substrat als Glas verwendet werden, da die thermische Belastung deutlich steigen würde.

Um die Porosität der Nanopartikelschicht auf einen Wert unterhalb von 40% zu reduzieren, könnte eine Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche genutzt werden. Bei der Oberflächen-Funktionalisierung werden organische Moleküle an die Oberfläche angeheftet, die zu einer geordneten Abscheidung der Nanopartikel führen [162]. Aufgrund der eingebrachten organischen Moleküle würde sich jedoch eine große Menge Kohlenstoff in der Schicht befinden, der während der Laserbearbeitung mit dem flüssigen Silizium zu Siliziumkarbid (SiC) reagieren würde. Wie von Breitenstein et al. gezeigt, kann SiC zu der Ausbildung von internen leitfähigen Kanälen durch die erstarrte Siliziumschicht hindurchführen und so elektrische Bauteile kurzschließen [22]. Eine Lösung könnte die Entfernung des eingebrachten Kohlenstoffs durch eine Ätzung in Peroxomonoschwefelsäure nach dem Abscheiden der Nanopartikel bringen. Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der Porosität wäre das selektive Laserschmelzen, bei dem die Schicht mehrmals hintereinander nur oberflächlich angeschmolzen wird, sodass das flüssige Silizium darunterliegende Hohlräume füllen kann, ohne das Substrat zu berühren [3]. Alternativ könnte ein Wechsel der Abscheidungsmethode hin zu Drucken, Sprühbeschichtung oder Tauchbeschichtung zu einer Reduktion der Porosität führen. Die Porosität der Schichten müssten dann erneut mittels Ellipsometrie bestimmt werden.



## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die filmbildenden Eigenschaften während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Um die thermische Belastung der Substrate und die Schmelzdauer abzuschätzen, wurde das Temperaturprofil während der Excimerlaserbearbeitung von dotierten Siliziumnanopartikeln auf einkristallinem Silizium und Glas als Substrat beschrieben. Dazu wurde eine transiente eindimensionale COMSOL Multiphysics® Simulation, basierend auf der allgemeinen Wärmediffusionsgleichung, entwickelt. Zur Modellierung wurden die spezifischen Materialparameter, wie Oberflächenreflexion bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$ , der Schmelzpunkt und die Wärmeleitfähigkeit der Siliziumnanopartikelschicht ermittelt. Um die Genauigkeit der Simulation zu validieren, wurde die, aus dem Temperaturprofil ermittelte maximale Schmelztiefe, die während der Laserbearbeitung von dotierten Siliziumnanopartikeln auf einem einkristallinen Silizium-Substrat auftritt, mit dem experimentell mittels ECV-Messung gemessenen Dotierprofil verglichen. Unter der Annahme, dass Dotierstoffdiffusion in Silizium nur in der flüssigen Phase stattfindet, bildet das Dotierprofil das Schmelzprofil ab. Der Vergleich zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen Simulation und dem experimentell ermittelten Dotierprofil. Mit der Simulation ist es somit nun möglich, bei der Dotierung von Silizium mittels Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln die Dotiertiefe in Abhängigkeit der Laserenergiedichte abzuschätzen und so die Prozessierung zu vereinfachen.

Mit Hilfe der so evaluierten Simulation ist im Folgenden erfolgreich das Temperaturprofil während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf ein Siliziumnitridbeschichtetes Glassubstrat übertragen worden, wie es typischerweise bei der Laserbearbeitung von amorphen Silizium genutzt wird, und der Temperaturverlauf im eindimensionalen Schnitt durch die Probe bestimmt worden.

Mit Hilfe der Simulation konnte gezeigt werden, dass die Temperatur des Siliziumnitrids bei geeigneter Wahl der Laserenergiedichte nicht aufschmilzt bzw. sublimiert und somit während des Laserprozesses strukturell stabil bleibt. Daher wurden Siliziumnanopartikel-schicht auf Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstraten in einem Laserenergiedichte-Bereich zwischen  $0,25 \text{ J/cm}^2$  und  $0,64 \text{ J/cm}^2$  excimerlaserbearbeitet und in einer REM-Studie untersucht. In der Studie zeigte sich, dass keine geschlossene Schicht, sondern ein Netzwerk aus  $\mu$ -Strukturen entsteht. Dabei sind die Größe und der Abstand der  $\mu$ -Strukturen zueinander linear abhängig von der Laserenergiedichte, wie durch eine REM-Bildauswertung mit Hilfe der Feret- und RDF-Methode gezeigt wurde. Sowohl die Wahl der Substrattemperatur als auch eine HF-Vorbehandlung der Nanopartikel zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Größe oder die Verteilung der  $\mu$ -Strukturen.

Eine Bestimmung der mittleren Kristallkorngröße mittels XRD zeigt, dass die mittlere Kristallit-Größe mit zunehmender Laserenergiedichte von 23 nm bis auf 58 nm zunimmt. Dies wird auf das sich mit steigender Laserenergiedichte ändernde Temperaturprofil innerhalb der Probe zurückgeführt.

Da die  $\mu$ -Strukturen ein Netzwerk bilden und miteinander vernetzen, konnte ein laserenergiedichteabhängiger Widerstand der Schicht gemessen werden. Dabei verhalten sich alle Proben ähnlich, der Widerstand der gelaserten Schicht fällt mit zunehmender Laserenergiedichte exponentiell ab, um ab einer Laserenergiedichte von  $0,2 \text{ J/cm}^2$  annähernd auf einem Niveau von ca.  $10^4 \Omega_{\text{sq}}$  zu verharren und ab einer Laserenergiedichte von ca.  $0,54 \text{ J/cm}^2$  wieder rasch anzusteigen, um dann ab  $0,70 \text{ J/cm}^2$  nicht mehr messbar zu sein. Dieses Verhalten kann sehr gut mit der Perkolation in einem Mischsystem aus elektrischem Leiter und Isolator erklärt werden, was zeigt, dass sich keine durchgehende homogene Schicht bildet, sondern die elektrische Leitung über ein Netz aus perkolierenden  $\mu$ -Strukturen statt findet.

Um den Effekt der  $\mu$ -Strukturbildung während der Laserbearbeitung besser zu verstehen und die relevanten Prozessparameter zur Bildung einer kompakten und 100% dichten Siliziumschicht zu untersuchen, wurde eine transiente zweidimensionale COMSOL Multiphysics® Simulation basierend auf der inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichung entwickelt. Dabei wurde der Kontaktwinkel zwischen dem Siliziumnitrid und dem flüssigen Silizium sowie die Porosität der Nanopartikel in einem Effektiven-Medium-Ansatz berücksichtigt. Die Simulation zeigte ein Entnetzen und die Bildung von  $\mu$ -Strukturen, wie sie zuvor auch bei experimentell hergestellten Proben beobachtet wurden.

Um den Einfluss der Schichtporosität auf die schichtbildenden Eigenschaften zu untersuchen, wurde die Laserbearbeitung einer 100% dichten Siliziumschicht, wie bereits in der Literatur beschrieben, simuliert und experimentell nachgestellt. Sowohl in der Simulation als auch dem Experiment findet keine Bildung von  $\mu$ -Strukturen statt, sondern es bildet

---

sich eine geschlossene Schicht. Aus dieser Betrachtung kann geschlossen werden, dass die auf Grund der Porosität auftretenden Lücken in der Nanopartikelschicht zu einer Störung der Schicht führen, an der ein Entnetzen der flüssigen Schicht ansetzen kann und zur Bildung der  $\mu$ -Strukturen führt.

Als weiterer Parameter wurde der Einfluss des Kontaktwinkels auf die schichtbildenden Eigenschaften untersucht. Erst ab einem Kontaktwinkel von  $20^\circ$  bildet sich eine geschlossene Schicht. Da eine Reduzierung des oberflächenenergieabhängigen Kontaktwinkels auf  $20^\circ$  schwer realisierbar erscheint, wurde eine Kombination aus der Optimierung des Kontaktwinkels und der Schichtporosität untersucht.

Es konnte dabei mit Hilfe der Simulation gezeigt werden, dass es wahrscheinlich möglich ist, aus der porösen Siliziumnanopartikelschicht mittels Excimerlaserbearbeitung eine geschlossene und 100% dichte Siliziumschicht zu erzeugen, wenn ein Substrat mit einem auf  $55^\circ$  reduzierten Nichtgleichgewichts-Kontaktwinkel genutzt wird und eine Reduktion der Schichtporosität auf unter 40% erreicht wird.

Um den Nichtgleichgewichts-Kontaktwinkel zu reduzieren, müssen zukünftig neue oder oberflächenmodifizierte (z.B. mittels Plasma-Behandlung) Substrate untersucht werden. Gegenstand zukünftiger Studien könnte es sein, mit Hilfe der Sessile-Drop-Methode den Nichtgleichgewichts-Kontaktwinkel zeitaufgelöst zu bestimmen und so ein geeignetes Substrat zu finden. Da der Schmelzpunkt von Silizium jedoch bei 1.683 K liegt, kann kein Standard Sessile Drop Messplatz genutzt werden, weshalb ein geeigneter Heizer in den Messstand integriert werden müsste.

Zur Reduzierung der Porosität könnte eine Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel in Betracht gezogen werden. Zwar führt die Verwendung einer organischen Oberflächenfunktionalisierung zu einem Einbau von Kohlenstoff in die Schicht, dieser könnte jedoch durch den Einsatz einer Peroxomonoschwefelsäure nach dem Aufbringen der Nanopartikel wieder entfernt werden. Außerdem sollte der Einfluss der Abscheidungsmethode untersucht werden. So könnte es sein, dass es bei der Abscheidung mittels Drucken, Sprühbeschichtung oder Tauchbeschichtung zu einer strukturellen Änderung des Schichtaufbaus und damit zu einer Verringerung der Porosität kommt. Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung oder der Abscheidungsmethode auf die Porosität der Nanopartikelschichten müsste dann mittels Ellipsometrie genauer untersucht werden.

Schließlich könnten zukünftige Studien zeigen, ob die leitfähige poröse Schicht nicht in Anwendungen, wie zum Beispiel der Gassensor-Technik oder der Batterieanoden-Technik zum Einsatz kommen könnte, in der die hohe Oberfläche von Nutzen wäre.





# Literaturverzeichnis

- [1] ABELES, B., G. D. CODY, Y. GOLDSTEIN, T. TIEDJE und C. R. WRONSKI: *Hydrogenated amorphous silicon solar cells*. Thin Solid Films, 90(4):441–449, 1982.
- [2] ABOU-RAS, D., T. KIRCHARTZ und U. RAU: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Wiley-VCH, 2016, ISBN:9-783-52769904-9.
- [3] ABOULKHAIR, N. T., N. M. EVERITT, I. ASHCROFT und C. TUCK: *Reducing porosity in Al-Si10Mg parts processed by selective laser melting*. Additive Manufacturing, 1:77–86, 2014.
- [4] ADACHI, S.: *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: numerical data and graphical information*. Springer Science & Business Media, 1999, ISBN: 978-1-4615-5247-5.
- [5] ALLARD, S., M. FORSTER, B. SOUHARCE, H. THIEM und U. SCHERF: *Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs)*. Angewandte Chemie International Edition, 47(22):4070–4098, 2008.
- [6] ALLMEN, M. v.: *Fundamentals of Energy Deposition*, Kap. Laser Annealing of Semiconductors, S. 43–73. Academic Press, 1982.
- [7] ALLMEN, M. v. und A. BLATTER: *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications (Springer Series in Materials Science)*. Springer, 1998.
- [8] ALTET, J. und A. RUBIO: *Thermal testing of integrated circuits*. Springer Science & Business Media, 2013, ISBN: 978-1-4757-3635-9.
- [9] AMES, W. F.: *Numerical Methods for Partial Differential Equations, Third Edition (Computer*

- Science and Scientific Computing*). Academic Press, 1992, ISBN: 978-0-120-56761-4.
- [10] ANASTASSAKIS, E., A. CANTARERO und M. CARDONA: *Piezo-Raman measurements and anharmonic parameters in silicon and diamond*. Phys. Rev., 41(11):7529, 1990.
- [11] ANDRÄ, G., J. BERGMANN, F. FALK, E. OSE und H. STAFEST: *Laser induced crystallization of amorphous silicon films on glass for thin film solar cells*. Phys. Status Solidi (a), 166(2):629–634, 1998.
- [12] AUSTON, D. H., C. M. SURKO, T. N. C. VENKATESAN, R. E. SLUSHER und J. A. GOLOVCHENKO: *Time-resolved reflectivity of ion-implanted silicon during laser annealing*. Appl. Phys. Lett., 33(5):437, 1978.
- [13] BAERI, P. und S. CAMPISANO: *Laser Annealing of Semiconductors*, Kap. Heat Flow Calculations, S. 75 –108. Academic Press, 1982, ISBN: 978-0-12-558820-1.
- [14] BASTING, D. und G. MAROWSKY: *Excimer Laser Technology (Advanced Texts in Physics)*. Springer, 2005, ISBN: 978-3-54-020056-7.
- [15] BEUCHER, S. und F. MEYER: *Mathematical Morphology in Image Processing*, Kap. The morphological approach to segmentation: "The watershed transformation", S. 433 – 481. Marcel Dekker Inc., New York, 1993, ISBN: 978-0-8247-8724-0.
- [16] BILGER, G., T. VOSS, T. SCHLENKER und A. STROHM: *High-temperature diffusion barriers from Si-rich silicon-nitride*. Surf. Interface Anal., 38(12-13):1687–1691, 2006.
- [17] BISHOP, C.: *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils, Second Edition*. William Andrew, 2 Aufl., 7 2011, ISBN:978-1-437-77867-0.
- [18] BLUMM, J. und J. OPFERMANN: *Improvement of the mathematical modeling of flash measurements*. High Temp. High Press., 34(5):515–521, 2002.
- [19] BO, X., N. YAO, S. R. SHIEH, T. S. DUFFY und J. C. STURM: *Large-grain polycrystalline silicon films with low intragranular defect density by low-temperature solid-phase crystallization without underlying oxide*. J. Appl. Phys., 91(5):2910, 2002.
- [20] BOYCE, B. J. und P. MEI: *Technology and Applications of Amorphous Silicon*, Kap. Laser Crystallization for Polycrystalline Silicon Device Applications, S. 94–146. Springer, Berlin, 2000, ISBN: 978-3-540-65714-9.
- [21] BRACKBILL, J., D. B. KOTHE und C. ZEMACH: *A continuum method for modeling surface tension*. J. Comput. Phys., 100(2):335–354, 1992.

- [22] BREITENSTEIN, O., J. BAUER und J. RAKOTONIAINA: *Material-induced shunts in multicrystalline silicon solar cells*. Semiconductors, 41(4):440–443, 2007.
- [23] BROCK, D. C. und G. E. MOORE: *Understanding Moore's law: four decades of innovation*. Chemical Heritage Foundation, 2006, ISBN: 0-941901-41-6.
- [24] BROTHERTON, S. D.: *Polycrystalline silicon thin film transistors*. Semicond. Sci. Technol., 10(6):721–738, Jun 1995.
- [25] BROWN, M.: *Differential scanning calorimetry-An introduction for practitioners*. Thermochim. Acta, 1(303):117, 1997.
- [26] BRUNAUER, S., P. H. EMMETT und E. TELLER: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc., 60(2):309–319, Feb 1938.
- [27] BUCHANAN, B.: *Advanced Data Communications and Networks*. CRC Press, 1998, ISBN: 978-0-412-80630-8.
- [28] BURGER, W. und M. J. BURGE: *Digital image processing: an algorithmic introduction using Java*. Springer Science & Business Media, 2009, ISBN: 978-1-846-28379-6.
- [29] CALCAGNILE, L.: *Laser induced phase transitions in Si and Ge implanted Si substrates*. Phys. Status Solidi (a), 151(1):23–32, 1995.
- [30] CANINENBERG, M., D. KIESLER, N. BENSON und R. SCHMECHEL: *Film forming properties of silicon nanoparticles on SixNy coated substrates during excimer laser annealing*. Opt. Laser Technol., 90:33–39, May 2017.
- [31] CANINENBERG, M., E. VERHEYEN, D. KIESLER, B. STOIB, M. BRANDT, N. BENSON und R. SCHMECHEL: *Sample temperature profile during the excimer laser annealing of silicon nanoparticles*. Opt. Laser Technol., 74:132–137, Nov 2015.
- [32] CANTOR, B. und J. O. REILLY: *Solidification and Casting: (Materials Science and Engineering)*. Taylor & Francis, 2012, ISBN: 978-0-750-30843-4.
- [33] CAPE, J. und G. LEHMAN: *Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. J. Appl. Phys., 34(7):1909–1913, 1963.
- [34] CASSIE, A. und S. BAXTER: *Wettability of porous surfaces*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 40:546–551, 1944.
- [35] COMSOL MULTIPHYSICS: *Comsol Multiphysics Material Database Version 5.2*.

- [36] COMSOL MULTIPHYSICS®: *CFD User Guide Version 4.2*, Mai 2011.
- [37] COMSOL MULTIPHYSICS®: *Heat Transfer Module User's Guide 4.3*, Mai 2012.
- [38] COOK, B., B. BEAUDRY, J. HARRINGA und W. BARNETT: *The preparation of SiGe thermoelectric materials by mechanical alloying*. Proceedings of the 24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1989.
- [39] COUTTS, T.: *Percolation conduction in mixed insulator-conductor systems*. Thin Solid Films, 38(3):313–321, 1976.
- [40] COWAN, R. D.: *Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures*. J. Appl. Phys., 34(4):926–927, 1963.
- [41] CZICHOS, H., T. SAITO und L. R. SMITH: *Springer handbook of materials measurement methods*. Springer Science & Business Media, 2006, ISBN: 978-3-540-20785-6.
- [42] DARIF, M. und N. SEMMAR: *Numerical Simulation of Si Nanosecond Laser Annealing by COMSOL Multiphysics*. Proceedings of the COMSOL Conference Hannover, 2008.
- [43] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, 2007, ISBN: 978-3-662-08266-9.
- [44] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie 2*. Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-642-21447-3.
- [45] DEPCIK, C. und S. LOYA: *Advanced Methods for Practical Applications in Fluid Mechanics*, Kap. Dynamically Incompressible Flow, S. 71–98. InTech, 2012, ISBN: 978-953-51-0241-0.
- [46] DERSCH, H.: *Light-induced dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon*. Appl. Phys. Lett., 38(6):456, 1981.
- [47] DIMITRAKOPOULOS, C. D. und D. J. MASCARO: *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*. IBM Journal of Research and Development, 45(1):11–27, 2001.
- [48] DIN, N. W.: *DIN 66025-1 Programmaufbau für numerisch gesteuerte Arbeitsmaschinen*. Deutsche Industrie Norm, 1983.
- [49] DOERING, C. R. und J. D. GIBBON: *Applied analysis of the Navier-Stokes equations*, Bd. 12. Cambridge University Press, 1995, isbn: 978-0-521-44568-9.
- [50] DREVET, B., O. PAJANI und N. EUSTATHOPOULOS: *Wetting, infiltration and sticking pheno-*

- mena in Si 3 N 4 releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon.* Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 94(3):425–431, 2010.
- [51] DÖTZEL, G. und G. WOLFRAM: *Einführung in die Mikrosystemtechnik*. Hanser Fachbuchverlag, 2006, ISBN: 978-3-446-22558-9.
- [52] DUFFY, M., S. BERKMAN, G. CULLEN, R. D’AIELLO und H. MOSS: *Development and evaluation of refractory CVD coatings as contact materials for molten silicon.* J. Cryst. Growth, 50(1):347–365, 1980.
- [53] DULEY, W. W.: *UV Lasers: Effects and Applications in Materials Science*. Cambridge University Press, 1996, ISBN: 978-0-521-46498-7.
- [54] EICHLER, J. und H. J. EICHLER: *UV-Moleküllaser*. In: *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, S. 121–132. Springer Berlin, 2010, ISBN: 978-3-540-30149-3.
- [55] ENDO, R. K., Y. FUJIHARA und M. SUSA: *Calculation of density and heat capacity of silicon by molecular dynamics simulation.* High Temp. High Press., 35(36):505–511, 2003.
- [56] FACCHETTI, A. und T. MARKS: *Transparent electronics: from synthesis to applications*. John Wiley & Sons, 2010, ISBN: 978-0-470-99077-3.
- [57] FERET, L. R.: *La Grosseur des grains des matières pulvérielles*. Eidgen. Materialprüfungsanstalt a. d. Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich, 1930.
- [58] FERRARO, J. R.: *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003, ISBN: 978-0-12-254105-6.
- [59] FOGARASSY, E., H. PATTYN, M. ELLIQ, A. SLAOU, B. PREVOT, R. STUCK, S. DE UNAMUNO und E. MATH: *Pulsed laser crystallization and doping for the fabrication of high-quality poly-Si TFTs.* Appl. Surf. Sci., 69(1-4):231–241, May 1993.
- [60] FORTUNATO, G., A. PECORA, L. MAIOLO, M. CUSCUNA, D. SIMEONE, A. MINOTTI und L. MARIUCCI: *Excimer Laser Annealing for Low-Temperature Polysilicon Thin Film Transistor Fabrication on Plastic Substrates*. 15th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, 2007.
- [61] FRANCIS, L. A. und K. INIEWSKI: *Novel Advances in Microsystems Technologies and Their Applications*. CRC Press, 2013, ISBN: 978-1-466-56066-6.
- [62] FÖRSTER, J.: *Untersuchung des Temperaturkoeffizienten und anderer Materialeigenschaften von Laser-ausgeheilten amorphen Silizium- und Silizium-Germanium-Schichten*. Shaker,

- Aachen, 2013, ISBN: 978-3-844-01985-8.
- [63] FUHRHOP, J. H. und T. WANG: *Metallic and molecular interactions in nanometer layers, pores and particles: new findings at the yoctolitre level*. Royal Society of Chemistry, 2010, ISBN: 978-0-854-04166-4.
- [64] GAMOTA, D. R., P. BRAZIS, K. KALYANASUNDARAM und J. ZHANG: *Printed organic and molecular electronics*. Springer Science & Business Media, 2013, ISBN 978-1-441-99074-7.
- [65] GLASSBRENNER, C. und G. A. SLACK: *Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point*. Phys. Rev., 134(4A):A1058, 1964.
- [66] GLÜCK, M.: *MEMS in der Mikrosystemtechnik: Aufbau, Wirkprinzipien, Herstellung und Praxiseinsatz mikroelektromechanischer Schaltungen und Sensorsysteme*. Springer-Verlag, 2015, ISBN: 978-3-663-10778-1.
- [67] GOSAIN, D. P., T. NOGUCHI und S. USUI: *High Mobility Thin Film Transistors Fabricated on a Plastic Substrate at a Processing Temperature of 110°C*. Jpn. J. Appl. Phys., 39(Part 2, No. 3A/B):179–181, Mar 2000.
- [68] GREEN, M.: *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion (Springer Series in Photonics)*. Springer, 2005, ISBN: 978-3-540-26562-7.
- [69] GROTH, C. und G. MÜLLER: *FEM für Praktiker: Temperaturfelder: Basiswissen und Arbeitsbeispiele zu FEM-Anwendungen der Temperaturfeldberechnung; Lösungen mit dem Programm ANSYS; mit CD-ROM und zahlreichen Beispielen*, Bd. 3. expert verlag, 2009, ISBN: 978-3-816-92714-3.
- [70] H.-C-SHIN, J. A. CORNO, J. L. GOLE und M. LIU: *Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries*. Journal of Power Sources, 139(1-2):314 – 320, 2005.
- [71] HALES, T. C.: *A proof of the Kepler conjecture*. Annals of mathematics, 162(3):1065–1185, 2005.
- [72] HAMAKAWA, Y.: *Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications*, Bd. 13. Springer Science & Business Media, 2013, ISBN: 978-3-662-10549-8.
- [73] HARRAZ, F. A.: *Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 202:897 – 912, 2014.
- [74] HARTMANN, U.: *Nanostrukturforschung und Nanotechnologie*. Walter de Gruyter, 2012, ISBN-13: 978-3-486-71782-2.
-

- [75] HATALIS, M. K. und D. W. GREVE: *Large grain polycrystalline silicon by low temperature annealing of low pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films*. J. Appl. Phys., 63(7):2260–2266, 1988.
- [76] HEGEMANN, D., H. BRUNNER und C. OEHR: *Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement*. Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms, 208:281–286, 2003.
- [77] HENGGE, E. und G. BAUER: *Darstellung und Eigenschaften von Cyclopentasilan*. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 106(2):503–512, 1975.
- [78] HERING, E., K. BRESSLER und J. GUTEKUNST: *Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer-Verlag, 2008, ISBN: 978-354-024309-0.
- [79] HERLACH, D., D. HOLLAND-MORITZ und P. GALENKO: *Metastable Solids from Undercooled Melts, Volume 10 (Pergamon Materials Series)*. Pergamon, 2007, ISBN: 978-0-080-97133-9.
- [80] HILLERINGMANN, U.: *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik (German Edition)*. Vieweg+Teubner Verlag, 2008, ISBN: 978-3-835-10245-3.
- [81] HINDS, W. C.: *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons, 2012, ISBN: 978-0-471-19410-1.
- [82] HÖHNE, G.-AND HEMMINGER, W. und H. FLAMMERSHEIM: *Differential scanning calorimetry*. Springer Science & Business Media, 2003, ISBN: 978-3-540-00467-7.
- [83] HOLZWARTH, U. und N. GIBSON: *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature Nanotechnology, 6(9):534–534, 2011.
- [84] HSU, C.-M., W.-C. TZOU, C.-F. YANG und Y.-J. LIOU: *Investigation of the High Mobility IGZO Thin Films by Using Co-Sputtering Method*. Materials, 8(5):2769, 2015.
- [85] HÜLSER, T., S. SCHNURRE, H. WIGGERS und C. SCHULZ: *Gas-Phase Synthesis of Nanoscale Silicon as an Economical Route towards Sustainable Energy Technology*. KONA POWDER PART J, 29(0):191–207, 2011.
- [86] HUMENIK, M. und W. D. KINGERY: *Metal-Ceramic Interactions: III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems*. Journal of the American Ceramic Society, 37(1):18–23, 1954.

- [87] IBACH, H.: *Festkörperphysik : Einführung in die Grundlagen*. Springer, Berlin Heidelberg, 1999, ISBN: 978-3-540-66074-3.
- [88] ISO, I. O. F. S.: *ISO 6983-1:2009 Automation systems and integration – Numerical control of machines – Program format and definitions of address words*. ISO, 2009.
- [89] JAHANMIR, S., M. RAMULU und P. KOSHY: *Machining of ceramics and composites*. Marcel Dekker, 1999, ISBN: 978-0-824-70178-9.
- [90] JAMES, S. C. und H. J. KIM: *On the super lateral growth phenomenon observed in excimer laser-induced crystallization of thin Si films*. Appl. Phys. Lett., 64(17):2303, 1994.
- [91] KANG, M., S. J. KIM und H. J. KIM: *Fabrication of high performance thin-film transistors via pressure-induced nucleation*. Sci. Rep., 4, 2014.
- [92] KANICKI, J., F. R. LIBSCH, J. GRIFFITH und R. POLASTRE: *Performance of thin hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors*. J. Appl. Phys., 69(4):2339, 1991.
- [93] KEENE, B.: *A review of the surface tension of silicon and its binary alloys with reference to Marangoni flow*. Surf. Interface Anal., 10(8):367–383, 1987.
- [94] KEIL, F.: *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-642-60224-5.
- [95] KELTON, K. und A. L. GREER: *Nucleation in Condensed Matter - Applications in Materials and Biology*. Elsevier, Amsterdam, 2010, ISBN: 978-0-080-42147-6.
- [96] KOPITZKI, K. und P. HERZOG: *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-527-41226-6.
- [97] KRISHNAMOORTHY, C.: *Finite element analysis: theory and programming*. Tata McGraw-Hill Education, 1995, ISBN: 978-0-074-62210-0.
- [98] KRUIS, F., H. FISSAN und A. PELED: *Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications a review*. J. Aerosol Sci., 29(5-6):511 – 535, Jun 1998.
- [99] KUO, C.: *Solidification velocity in liquid silicon during excimer laser crystallization*. Appl. Phys. A, 95(2):573–578, 2009.
- [100] KUO, Y. und P. KOZŁOWSKI: *Polycrystalline silicon formation by pulsed rapid thermal annealing of amorphous silicon*. Applied physics letters, 69(8):1092–1094, 1996.



- [101] LAFABURIE, B., C. NARDONE, R. SCARDOVELLI, S. ZALESKI und G. ZANETTI: *Modelling merging and fragmentation in multiphase flows with SURFER*. J. Comput. Phys., 113(1):134–147, 1994.
- [102] LANDAU, L. und E.M.LIFSHITZ: *Fluid Mechanics*. Pergamon, 1959, ISBN: 978-0-750-62767-2.
- [103] LECHNER, R., A. R. STEGNER, R. N. PEREIRA, R. DIETMUELLER, M. S. BRANDT, A. EBBERS, M. TROCHA, H. WIGGERS und M. STUTZMANN: *Electronic properties of doped silicon nanocrystal films*. J. Appl. Phys., 104(5):053701, 2008.
- [104] LEJAEGHERE, K., V. VAN SPEYBROECK, G. VAN OOST und S. COTTENIER: *Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 39(1):1–24, 2014.
- [105] LEVINSON, J.: *Conductivity behavior in polycrystalline semiconductor thin film transistors*. J. Appl. Phys., 53(2):1193, 1982.
- [106] LI, Y., X. ZHAO, S. Y. WU und L. PENG: *Asymptotic solution of thermocapillary convection in a thin annular pool of silicon melt*. Phys. Fluids, 20(8):082107, 2008.
- [107] LINDROOS, V., S. FRANSSILA, M. TILLI, M. PAULASTO-KROCKEL, A. LEHTO, T. MOTOOKA und V. M. AIRAKSINEN: *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies*. Elsevier, 2009, ISBN: 978-0-815-51594-4.
- [108] LÖNNBERG, B.: *Characterization of milled Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder using X-ray peak broadening and surface area analysis*. J. Mater. Sci., 29(12):3224–3230, 1994.
- [109] LU, S. und A. HELLAWELL: *Growth mechanisms of silicon in Al-Si alloys*. Journal of Crystal Growth, 73(2):316–328, 1985.
- [110] LUTZ, J.: *Halbleiter-Leistungselemente: Physik, Eigenschaften, Zuverlässigkeit*. Springer Berlin, 1. Aufl., 6 2006, ISBN: 978-3-642-29796-0.
- [111] MADELUNG, O., U. RÖSSLER, D. STRAUCH und S. ADACHI: *Group IV elements, IV-IV and III-V compounds*, Bd. subvol. A1 d. Reihe *Numerical data and functional relationships in science and technology / Landolt-Börnstein. New Series. Group 3, Condensed matter. Vol. 41, Semiconductors*. Springer, Berlin, New series Aufl., 2001, ISBN: 978-3-540-31355-7.
- [112] MASUDA, T., Y. MATSUKI und T. SHIMODA: *Pyrolytic transformation from polydihydrosilane to hydrogenated amorphous silicon film*. Thin Solid Films, 520(21):6603–6607, 2012.

- [113] MATSUKI, K., M. KIMURA und R. ISHIHARA: *3-D Simulator of Laser Crystallization for Polycrystalline-Silicon Thin-Film Transistors*. Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on, 25(4):650–656, 2012.
- [114] MESCHÉDE, D.: *Optik, Licht und Laser (German Edition)*. Vieweg+Teubner Verlag, 2008, ISBN: 978-383-510143-2.
- [115] MESETH, M. AND KUNERT, B. C., L. BITZER, F. KUNZE, S. MEYER, F. KIEFER, M. DEHNEN, H. ORTHNER, N. PETERMANN, M. KUMMER, N. BENSON und R. SCHMECHEL: *Excimer laser doping using highly doped silicon nanoparticles*. Phys. Status Solidi (a), 210(11):2456 – 2462, Aug 2013.
- [116] MISHRA, A. und P. BÄUERLE: *Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology*. Angewandte Chemie International Edition, 51(9):2020–2067, 2012.
- [117] MOLITON, A.: *Solid-State Physics for Electronics -*. John Wiley & Sons, New York, 2013, ISBN 978-1-84821-062-2.
- [118] MURLEY, D., N. YOUNG, M. TRAINOR und D. MCCULLOCH: *An investigation of laser annealed and metal-induced crystallized polycrystalline silicon thin-film transistors*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 48(6):1145–1151, 2001.
- [119] NALWA, H.: *Handbook of Thin Films, Five-Volume Set*, Bd. 5. Academic Press, 2001, ISBN: 978-0-080-53324-7.
- [120] NARAYAN, J., O. W. HOLLAND, C. W. WHITE und R. T. YOUNG: *Excimer laser annealing of ion-implanted silicon*. J. Appl. Phys., 55(4):1125, 1984.
- [121] NARAYAN, J., R. T. YOUNG und C. W. WHITE: *A comparative study of laser and thermal annealing of boron-implanted silicon*. J. Appl. Phys., 49(7):3912, 1978.
- [122] NARAYAN, J., R. T. YOUNG, R. F. WOOD und W. H. CHRISTIE: *p-n junction formation in boron-deposited silicon by laser-induced diffusion*. Appl. Phys. Lett., 33(4):338, 1978.
- [123] NICKEL, N. H.: *Laser Crystallization of Silicon - Fundamentals to Devices*. Academic Press, 2003, ISBN 978-0-127-52184-8.
- [124] NISHI, T., H. SHIBATA und H. OHTA: *Thermal diffusivities and conductivities of molten germanium and silicon*. Mater. Trans., 44(11):2369–2374, 2003.
- [125] ONG, C., H. TAN und E. SIN: *Calculations of melting threshold energies of crystalline and*

- amorphous materials due to pulsed-laser irradiation.* Mater. Sci. Eng., 79(1):79–85, 1986.
- [126] OWENS, D. K. und R. WENDT: *Estimation of the surface free energy of polymers.* Journal of applied polymer science, 13(8):1741–1747, 1969.
- [127] PAN, K., L. ZHANG, J. WANG, J. LIN und G. CHEN: *Oxygen removal from raw silicon powder by the HF-ethanol solution etching.* Surf. Interface Anal., 45(6):955–961, 2013.
- [128] PANOFEN, C.: *Nukleation und Wachstum von unterkühlten Silizium-, Silizium-Cobalt und Silizium-Germanium-Schmelzen.* Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2005.
- [129] PARK, J. S., W. MAENG, H. KIM und J. S. PARK: *Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices.* Thin Solid Films, 520(6):1679–1693, 2012.
- [130] PARKER, J. R.: *Algorithms for image processing and computer vision.* John Wiley & Sons, 2010, ISBN: 978-0-470-64385-3.
- [131] PARKER, W., R. JENKINS, C. BUTLER und G. ABBOTT: *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity.* J. Appl. Phys., 32(9):1679–1684, 1961.
- [132] PETERMANN, N., N. STEIN, G. SCHIERNING, R. THEISSMANN, B. STOIB, M. S. BRANDT, C. HECHT, C. SCHULZ und H. WIGGERS: *Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties.* J. Phys. D: Appl. Phys., 44(17):174034, 2011.
- [133] POATE, J. M. und J. W. MAYER: *Laser Annealing of Semiconductors.* Academic Pr, 1983, ISBN: 978-0-125-58820-1.
- [134] POORTMANS, J. und V. ARKHIPOV: *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, Bd. 5. John Wiley & Sons, 2006, ISBN: 978-0-470-09126-5.
- [135] QUARTAPELLE, L.: *Numerical solution of the incompressible Navier-Stokes equations*, Bd. 113. Birkhäuser, 2013, ISBN: 978-3-0348-8579-9.
- [136] RAMAN, C. V.: *A new radiation.* Indian J. Phys., 2:387–398, 1928.
- [137] ROWE, D. M.: *CRC handbook of thermoelectrics.* CRC press, 1995, ISBN: 978-0-849-30146-9.
- [138] SAMESHIMA, T., S. USUI und M. SEKIYA: *XeCl Excimer laser annealing used in the fabrication of poly-Si TFT's.* Electron Device Letters, IEEE, 7(5):276–278, 1986.

- [139] SATOH, A.: *Introduction to Molecular-Microsimulation for Colloidal Dispersions*, Bd. 17. Elsevier, 2003, ISBN: 978-0-444-51424-0.
- [140] SAUER, R.: *Halbleiterphysik*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2009, ISBN: 978-3-486-58863-7.
- [141] SCHIERNING, G., R. THEISSMANN, N. STEIN, N. PETERMANN, A. BECKER, M. ENGENHORST, V. KESSLER, M. GELLER, A. BECKEL, H. WIGGERS und ET AL.: *Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites*. J. Appl. Phys., 110(11):113515, 2011.
- [142] SCHIERNING, G., R. THEISSMANN, H. WIGGERS, D. SUDFELD, A. EBBERS, D. FRANKE, V. WITUSIEWICZ und M. APEL: *Microcrystalline silicon formation by silicon nanoparticles*. J. Appl. Phys., 103(8):084305, 2008.
- [143] SCHVAN, P. und R. THOMAS: *Time-dependent heat flow calculation of cw laser-induced melting of silicon*. J. Appl. Phys., 57(10):4738–4741, 1985.
- [144] SECCO, F.: *Dislocation etch for (100) planes in silicon*. J. Electrochem. Soc., 119(7):948–951, 1972.
- [145] SEEGER, K.: *Semiconductor Physics - An Introduction*. Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 9th ed. 2004 Aufl., 2004, ISBN: 978-3-540-21957-6.
- [146] SEEGER, K.: *Semiconductor Physics: An Introduction (Advanced Texts in Physics)*, Kap. Optical Absorption and Reflection, S. 324–399. Springer, 2004, ISBN: 978-3-540-21957-6.
- [147] SEEMANN, R., S. HERMINGHAUS und K. JACOBS: *Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 13(21):4925, 2001.
- [148] SEINFELD, J. H. und S. N. PANDIS: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience, 2006, ISBN: 978-0-471-72018-8.
- [149] SEPEUR, S.: *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008, ISBN: 978-381-676757-2.
- [150] SEZGIN, M.: *Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation*. Journal of Electronic imaging, 13(1):146–168, 2004.
- [151] SHIH, C. J., C. H. FANG, C. C. LU, M. H. WANG, M. H. LEE und C. W. LAN: *Phase field modeling of excimer laser crystallization of thin silicon films on amorphous substrates*. J. Appl. Phys., 100(5):053504, 2006.

- [152] SHIMODA, T., Y. M., M. F., T. A., I. Y., H. T., I. HARUO, D. W., M. M. und Y. T.: *Solution-processed silicon films and transistors*. Nature, 440(7085):783–786, 2006.
- [153] SHISHKIN, A. und A. BASIN: *Surface tension of liquid silicon*. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 38(6):660–668, 2004.
- [154] SHYY, W., M. FRANCOIS, H. UDAYKUMAR, N. N'DRI und R. TRAN-SON-TAY: *Moving boundaries in micro-scale biofluid dynamics*. Appl. Mech. Rev., 54(5):405–454, 2001.
- [155] SING, K. S.: *Adsorption methods for the characterization of porous materials*. Adv. Colloid Interface Sci., 76-77:3–11, Jul 1998.
- [156] SINGH, Y. und S. AGNIHOTRI: *Semiconductor Devices* -. I. K. International Pvt Ltd, New Dehli, 2009, ISBN: 978-9-380-02612-1.
- [157] SIRRINGHAUS, H.: *25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon*. Advanced materials, 26(9):1319–1335, 2014.
- [158] SMAKULA, A.: *Einkristalle: Wachstum, Herstellung und Anwendung*. Technische Physik in Einzeldarstellungen. Springer Verlag, München; J. F. Bergmann, 1962, ISBN 978-3-642-86529-9.
- [159] SMIT, C., R. VAN SWAAIJ, H. DONKER, A. PETIT, W. KESSELS und M. VAN DE SANDEN: *Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra*. J. Appl. Phys., 94(5):3582–3588, 2003.
- [160] SMITH, P. M., P. G. CAREY und T. W. SIGMON: *Excimer laser crystallization and doping of silicon films on plastic substrates*. Appl. Phys. Lett., 70(3):342, 1997.
- [161] SOLANKI, C. S.: *Solar photovoltaics: fundamentals, technologies and applications*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2015, ISBN: 978-8-120-35111-0.
- [162] SPERLING, R. A. und W. PARAK: *Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 368(1915):1333–1383, 2010.
- [163] SPIESS, L., G. TEICHERT, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN und C. GENZEL: *Moderne röntgenbeugung: röntgendiffraktometrie für materialwissenschaftler, physiker und chemiker*. Springer-Verlag, 2009, ISBN 978-3-834-88232-5.
- [164] SRIKAR, V., A. K. SWAN, M. S. ÜNLÜ, B. B. GOLDBERG und S. M. SPEARING: *Micro-Raman*

- measurement of bending stresses in micromachined silicon flexures.* J. Microelectromech. Syst., 12(6):779–787, 2003.
- [165] STAEBLER, D. L. und C. R. WRONSKI: *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si.* Appl. Phys. Lett., 31(4):292, 1977.
- [166] STAEBLER, D. L. und C. R. WRONSKI: *Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon.* J. Appl. Phys., 51(6):3262, 1980.
- [167] STEINKE, P.: *Finite-Elemente-Methode: Rechnergestützte Einführung.* Springer-Verlag, 2015, ISBN: 978-3-540-72236-6.
- [168] STEINMÜLLER, J.: *Bildanalyse: von der Bildverarbeitung zur räumlichen Interpretation von Bildern.* Springer-Verlag, 2008, ISBN: 978-3-540-79742-5.
- [169] STREET, R. A.: *Technology and applications of amorphous silicon.* Springer, New York, 2000, ISBN 978-3-662-04141-3.
- [170] SUMMERS, S., H. REEHAL und G. HIRST: *KrF excimer laser crystallization of silicon thin films.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 11(7):557–563, 2000.
- [171] SUNDARAM, O. B.: *Thin Film Techniques and Applications.* Allied Publishers, 2004, ISBN: 978-8-177-64681-8.
- [172] SWIHART, M. T.: *Vapor-phase synthesis of nanoparticles.* Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8(1):127 – 133, Mar 2003.
- [173] SZE, S. M. und N. K. K.: *Physics of Semiconductor Devices.* Wiley-Interscience, 2006, ISBN: 978-0-471-14323-9.
- [174] TAN, Z. C., L. WANG und Q. SHI: *Study of heat capacity enhancement in some nanostructured materials.* Pure Appl. Chem., 81(10):1871–1880, 2009.
- [175] TIFEE, E.: *Werkstoffe der Elektrotechnik.* B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 2007, ISBN: 978-3-8351-9088-7.
- [176] TILLEY, R. J.: *Crystals and crystal structures.* John Wiley & Sons, 2006, Crystals and crystal structures.
- [177] TIPLER, P. A., G. MOSCA und D. PELTE: *Physik. Für Wissenschaftler und Ingenieure (Sav Physik/Astronomie).* Spektrum Akademischer Verlag, 2. A. Aufl., 10 2007, ISBN: 978-3-827-41164-8.
-

- [178] TRIFUNOVIC, M., J. ZHANG, M. ZWAN, T. SHIMODA und R. ISHIHARA: 29.1: *Solution-Processed Poly-Si TFTs at Paper Compatible Temperatures*. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Bd. 46, S. 415–418. Wiley Online Library, 2015.
- [179] ULBRICH, R.: *Low density photoexcitation phenomena in semiconductors: Aspects of theory and experiment*. *Solid-State Electron.*, 21(1):51–59, Jan 1978.
- [180] VIRZI, A.: *Computer modelling of heat transfer in Czochralski silicon crystal growth*. *J. Cryst. Growth*, 112(4):699–722, 1991.
- [181] VITOS, L., A. RUBAN, H. L. SKRIVER und J. KOLLAR: *The surface energy of metals*. *Surf. Sci.*, 411(1):186–202, 1998.
- [182] WALTON, W.: *Feret's statistical diameter as a measure of particle size*. *Nature*, 162(4113):329–330, 1948.
- [183] WANG, Z., J. E. ALANIZ, W. JANG, J. E. GARAY und C. DAMES: *Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: importance of grain size and frequency-dependent mean free paths*. *Nano Lett.*, 11(6):2206–2213, 2011.
- [184] WARREN, B. E.: *X-Ray Diffraction*. Courier Corporation, 1969, ISBN: 978-0-486-66317-3.
- [185] WEBBER, H. C., A. G. CULLIS und N. G. CHEW: *Computer simulation of high speed melting of amorphous silicon*. *Appl. Phys. Lett.*, 43(7):669–671, 1983.
- [186] WIDMANN, D., H. MADER und H. FRIEDRICH: *Technologie hochintegrierter Schaltungen (Halbleiter-Elektronik) (German Edition)*. Springer, 1996, ISBN: 978-3-540-18439-3.
- [187] WIEDERRECHT, G.: *Handbook of nanoscale optics and electronics*. Academic Press, 2010, ISBN: 978-0-123-75178-2.
- [188] WIGGERS, H., R. STARKE und P. ROTH: *Silicon Particle Formation by Pyrolysis of Silane in a Hot Wall Gasphase Reactor*. *Chem. Eng. Technol.*, 24(3):261–264, 2001.
- [189] WOHLLEBE, A.: *Laserkristallisierung amorpher Siliziumschichten für photovoltaische Anwendungen*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich, März 1998.
- [190] WONG, W., S. READY, J.-P. LU und R. STREET: *Hydrogenated amorphous silicon thin-film transistor arrays fabricated by digital lithography*. *IEEE J EDL*, 24(9):577 – 579, Sep 2003.
- [191] WONG, W. S. und A. SALLES: *Flexible electronics: materials and applications*, Bd. 11. Springer Science & Business Media, 2009, ISBN: 978-0-387-74363-9.

- [192] XIE, J. Z., S. P. MURARKA, X. S. GUO und W. A. LANFORD: *Stability of hydrogen in silicon nitride films deposited by low-pressure and plasma enhanced chemical vapor deposition techniques*. J. Vac. Sci. Technol. B, 7(2):150–152, 1989.
- [193] YANG, L., A. RIDA und M. M. TENTZERIS: *Design and development of radio frequency identification (RFID) and RFID-enabled sensors on flexible low cost substrates*. Synthesis Lectures on RF/Microwaves, 1(1):1–89, 2009.
- [194] YOFFA, E. J.: *Dynamics of dense laser-induced plasmas*. Phys. Rev. B, 21(6):2415–2425, Mar 1980.
- [195] YOFFA, E. J.: *Role of carrier diffusion in lattice heating during pulsed laser annealing*. Appl. Phys. Lett., 36(1):37, 1980.
- [196] YOUNG, T.: *An essay on the cohesion of fluids*. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 95:65–87, 1805.
- [197] ZHANG, X., T. ZHANG, M. WONG und Y. ZOHAR: *Rapid thermal annealing of polysilicon thin films*. Microelectromechanical Systems, Journal of, 7(4):356–364, 1998.



# Anhang

## A.1. Funktionsprinzip eines KrF-Excimerlasers

Da in dieser Arbeit ein KrF-Excimerlaser verwendet wird, erfolgt die Erläuterung des Funktionsprinzips an Hand des KrF Moleküls. Abbildung A.1 zeigt die Energiezustände in Abhängigkeit der Atomabstände einer KrF Excimerlaser Emission. Das KrF-Molekül ist in seinem Grundzustand nicht stabil und zerfällt innerhalb weniger Picosekunden in seine Bestandteile Krypton (Kr) und Fluor (F). Nur wenn das Molekül durch zusätzliche Energie, wie zum Beispiel durch Stoßionisierung, angeregt wird ( $\text{KrF}^*$ ), ist es zeitweise stabil und nimmt wie in Abbildung A.1 gezeigt den energetisch günstigsten Zustand ein. Dabei deutet der Index \* an, dass sich das Molekül in einem angeregten Zustand befindet.

Die Lebensdauer eines angeregten Moleküls beträgt ca. 1 ns bevor es unter Abgabe von UV-Strahlung wieder in seinen Grundzustand zurückfällt, der wiederum in die Bestandteile Kr und F zerfällt. Das Kr und F stehen wieder für die Bildung eines  $\text{KrF}^*$ -Moleküls zu Verfügung, sodass sich ein Kreislauf bildet. Durch den schnellen Zerfall im Grundzustand ist der Grundzustand praktisch immer unbesetzt und die Besetzungsinversion gegeben, die eine grundlegende Voraussetzung für den Betrieb eines Lasers darstellt. Anstatt spontan nach einer Nanosekunde zu zerfallen, kann der Zerfall des  $\text{KrF}^*$  aber auch durch Strahlung im UV Bereich ausgelöst werden. Dies wird in einem Laser genutzt um mittels UV-Strahlung eine Kettenreaktion zu starten und einen starken Laserpuls zu erzeugen [54].

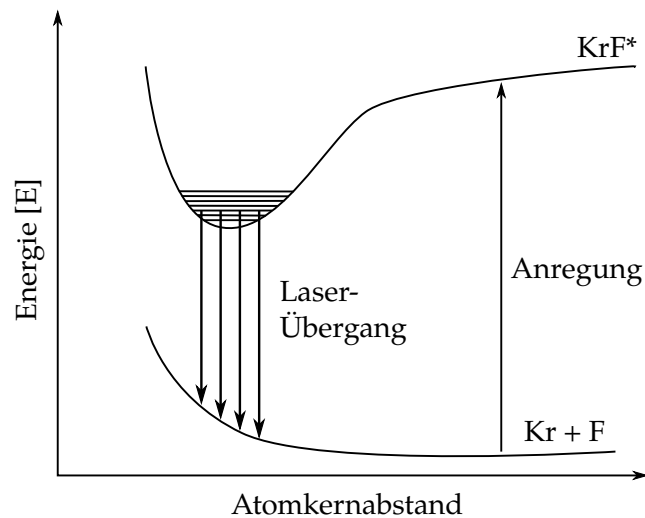


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung der Energiezustände während des Laserprozesses. Kr und F werden angeregt und bilden  $\text{KrF}^*$  welches dann unter Abgabe von UV-Strahlung wieder in  $\text{KrF}$  zurückfällt. Das im Grundzustand nicht stabile Molekül zerfällt wieder in seine Ausgangsstoffe Kr und F (nach [54]).

Abbildung A.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Excimerlasers. Das Gas befindet sich unter einem Druck von einem bis vier Bar in einer zylinderförmigen Kammer (1). Das Gasgemisch enthält fünf bis zehn Prozent Krypton und 0,1 bis 0,5 Prozent Fluor, der Rest besteht aus einem Puffergas z.B. Helium oder Neon. Durch zwei senkrecht zur Laserrichtung liegende Elektroden (4) wird durch Anlegen einer Hochspannung von einigen zehn Kilovolt eine Hochspannungsentladung erzeugt. Zur Erzeugung einer Hochspannungsentladung, die stark genug ist, die Gasatome anzuregen, wird eine Versorgungsquelle (2) benötigt, die eine Leistungsdichte von mehreren 100 Megawatt pro Liter Gas zu Verfügung stellt. Derart hohe Leistungen führen jedoch innerhalb einiger zehn Nanosekunden zu Endladungsinstabilitäten. Daher wird die Spannung üblicherweise in Pulsen von 10 ns bis 30 ns auf die Elektroden gegeben, was die Folge hat, dass Excimerlaser nur gepulst betrieben werden können. Eine erhöhte Homogenität der Entladung kann mit einer Vor-Ionisierung des Gases erreicht werden. Dies wird durch die Verwendung einer zusätzlichen UV-Quelle erreicht (6). Zur Erzeugung einer Funkenentladung wird eine Spannung von einigen Kilovolt (3) angelegt. Das Laserlicht kann durch einen Spiegel am Ende des Resonators (5) austreten. Der Spiegel besitzt nur eine relativ geringe Reflektivität von 4-5 Prozent. Ein zweiter Spiegel wie er in vielen anderen Lasertypen zur weiteren Verstärkung zum Einsatz kommt wird in einem Excimerlaser nicht benötigt. Aufgrund der hohen Anregungsdichte und der kurzen Pulsdauer wird bereits eine ausreichend hohe Verstärkung erreicht [54].

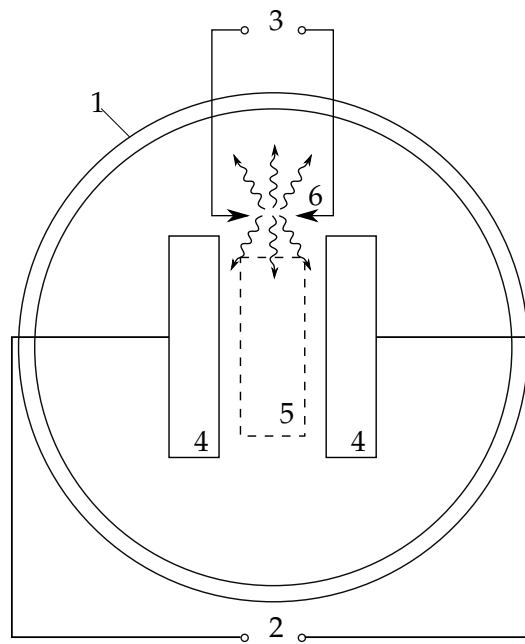


Abbildung A.2.: Schematischer Aufbau eines Excimerlasers. 1. Laserkammer, 2. Versorgungsspannung der Laserentladung, 3. Versorgungsspannung der UV-Quelle, 4. Elektroden zur Erzeugung der Hochspannungsentladung, 5. Durchlässiger Spiegel am Ende des Resonators an dem das Laserlicht austritt, 6. UV-Quelle zur Vorionisierung (nach [54]).

## A.2. Herstellung nanopartikulärer Halbleiter

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Halbleiter in nanopartikulärer Form, das heißt es liegen Partikel der Größenordnung 100 nm oder kleiner genutzt. Daher wird im Folgenden genauer auf die Herstellung nanopartikulären Halbleitern eingegangen. Grundsätzlich gibt es die Möglichkeit, Siliziumnanopartikel durch das Mahlen von Silizium in Kugelmøhlen oder mittels chemischer Gasphasensynthese herzustellen. Da die Nanopartikel in dieser Arbeit alle aus der Gasphase stammen, wird im Weiteren nur auf diese Herstellungsweise eingegangen. Weiterführende Informationen zur Herstellung von Nanopartikeln in Schüttelmøhlen können aus der Literatur [137] [38] entnommen werden.

Die chemische Gasphasensynthese bietet den Vorteil, dass die Partikeleigenschaften wie Partikelgröße, Reinheit, Kristallinität, Agglomerationsgrad, chemische Homogenität und Stöchiometrie frei einstellbar sind [98]. Ein Präkursorgas wird zusammen mit einem Schleiergas aus z.B Stickstoff und Wasserstoff in einen bis zu 1.100°C heißen Heißwandreaktor (HWR) gegeben; auf Grund der hohen Temperatur im HWR zersetzt sich das Präkursorgas und bildet beim Durchfließen des HWR und dem damit verbundenen Abkühlen eine über-

sättigte Gasphase. Ist eine ausreichend hohe Übersättigung erreicht, kommt es zur homogenen Ausbildung von Nukleationskeimen, die auf Grund von Kondensation ein weiteres Partikelwachstum ermöglichen [172]. Nachdem die Partikel soweit abgekühlt sind, dass sie nicht mehr weiterwachsen, kann es zu einer Agglomeration kommen. Ist die Temperatur im weiteren Verlauf hoch genug, so kommt es zu sogenannten harten Agglomeraten, bei denen Partikel versintert werden. Ist die Temperatur nicht ausreichend, so bilden sich weiche Agglomerate, die nur von Oberflächenkräften (wie Van-der-Waals-Kräften) zusammengehalten werden [172]. Im Folgenden wird näher auf die Herstellung dotierter Siliziumnanopartikel im HWR eingegangen.

### **A.2.1. Siliziumnanopartikel aus dem Heißwandreaktor**

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel wurden am Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) e.V. in Duisburg in einem HWR synthetisiert. Die verwendete Anlage ermöglicht es, 0,75 kg Nanopartikel pro Stunde herzustellen und demonstriert so die Skalierbarkeit des verwendeten Prozesses [85]. Zur Herstellung dotierter Siliziumnanopartikel werden die Präkursoren Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Diboran ( $\text{B}_4\text{H}_6$ ) im Verhältnis 98,5% zu 1,5% gemischt und zusammen mit einem Schleiergas aus Stickstoff und Wasserstoff in den HWR geleitet [188] [132]. Das Verhältnis von  $\text{SiH}_4$  und zu  $\text{B}_4\text{H}_6$  bestimmt dabei die Dotierstoffkonzentration des Bors in den Partikeln; im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Nanopartikel mit einer Dotierung von 1,5% Bor genutzt. Das Schleiergas dient zum Einhüllen der Präkursoren  $\text{SiH}_4$  und Diboran  $\text{B}_4\text{H}_6$  und verhindert so eine Kondensation der reaktiven Gase an der Reaktorwand [85]. Der Druck und die Temperatur im HWR liegen bei der Gasphasensynthese von Siliziumnanopartikeln zwischen 150-1.000 mbar und 900°C bis 1.100°C [85]. Direkt nach dem Einfluss des Gasgemisches in den Reaktor zersetzen sich die Präkursoren, und es kommt wie in A.2 beschrieben, zu einer übersättigten Gasphase, aus der heraus eine Nukleation erfolgt.

Die Größe der so erzeugten Nanopartikel konnte mit der Brunauer–Emmett–Teller (BET)-Messmethode [26] [155] zu 128 nm bestimmt werden [31]. Sowohl Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) [132] als auch die BET-Messung zeigen, dass es zu einer harten Agglomeration von mehreren Partikeln gekommen ist, was mit einer Reduzierung der massenbezogenen spezifischen Oberfläche einhergeht. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)-Untersuchungen von Lechner et al. zeigen eine homogene Bor-Verteilung innerhalb der Nanopartikel [103]. Die Partikel enthalten neben der Dotierung mittels Bor noch eine 5 Å bis 20 Å dicke Hülle aus Siliziumdioxid [141] [132], die bei der Entnahme der Partikel aus dem HWR und dem damit verbundenen Kontakt mit Sauerstoff entsteht.

### A.3. Beschreibung des 2D-Temperaturprofils während der Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Glas

Wie von Baeri et al. [13] beschrieben kann die Wärmediffusion in der horizontalen Ebene innerhalb der Probe vernachlässigt werden, wenn die Absorptionstiefe um einige Größenordnungen kleiner ist als der Laserspot. Da dies jedoch nur eine Näherung ist und der verwendete Laserspot ( $29\text{ }\mu\text{m}$ ) nur drei Größenordnungen größer ist als die Absorptionstiefe wird in diesem Kapitel ein 2D-Modell entwickelt um die Abschätzung nach Baeri et al. für das hier verwendete System zu validieren. Alle Parameter werden wie im 1D Modell (vgl. Kapitel 5 beschrieben berücksichtigt. Zur Beschreibung der Wärmediffusion in x-Richtung wird Gleichung 5.1 um eine Dimension erweitert, sodass sich folgende Gleichung zur Beschreibung der Wärmediffusion ergibt:

$$\rho(T)C_P(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[\kappa(T)\nabla T] + \dot{Q}(x, z, t). \quad (\text{A.1})$$

Dabei stellt  $\rho(T)$  die Dichte des Materials,  $T$  die Temperatur,  $C_p$  die spezifische Wärme,  $t$  die Zeit,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit des Materials und  $\dot{Q}$  den Wärmefluss im Volumen dar.

Der räumliche Verlauf des Laserpulses (vgl. Abbildung 5.1 b)) wird nach Abbildung 5.1 b) Fit2 als symmetrisch angenommen, so dass mit Hilfe einer symmetrischen Grenzflächenbedingung nur eine Hälfte des Laserpulses berücksichtigt werden muss, um die gesamte räumliche Ausdehnung des Pulses berücksichtigen zu können. Alle anderen physikalischen Simulationsparameter können wie in Kapitel 5.1 vorgestellt übernommen werden. Aufgrund der Erweiterung in x-Richtung muss jedoch das Rechengitter ebenfalls in x-Richtung erweitert werden.

Abbildung A.3 zeigt das 2D Temperaturprofil eines Pulses mit der Energiedichte von  $0,54\text{ }\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  auf einer  $400\text{ nm}$  dicken Siliziumnanopartikelschicht. Als Substrat wird ein Siliziumnitrid-beschichtetes Glassubstrat verwendet. Auf Grund der der Rotationssymmetrie des Modells wird hier nur eine Hälfte des Temperaturprofils gezeigt. Abbildung A.3 a) zeigt das Temperaturprofil nach  $5\text{ ns}$ ; die Oberfläche ist im Punkt der höchsten Laserenergie (vgl. Abbildung 5.1 b)) bei  $0\text{ nm}$  bis zu  $44\text{ nm}$  tief aufgeschmolzen, die maximale Oberflächentemperatur beträgt  $1.793\text{ K}$ . Zwischen  $5\text{ ns}$  und  $10\text{ ns}$  (vgl. Abbildung A.3 b)-c)) steigen die maximale Temperatur und die Schmelztiefe bis auf  $2.410\text{ K}$  und  $293\text{ nm}$  an. Nach  $10\text{ ns}$  nimmt die Laserintensität an der Oberfläche stark ab, und die Probe beginnt auf Grund von konvektiver Kühlung und Strahlungsverlusten an der Oberfläche sowie Wärmediffusion ins Substrat hinein, abzukühlen (vgl. Abbildung A.3 d)).

AuIm folgenden Kapitel werden die Simulationsergebnisse des 1D- und des 2D-Modells mit einander verglichen und die Annahme der Vernachlässigung der Wärmediffusion in x-Richtung, wie in Kapitel 5.1 erläutert abzuschätzen.

### A.3. BESCHREIBUNG DES 2D-TEMPERATURPROFILS WÄHREND DER LASERBEARBEITUNG VON SILIZIUMNANOPARTIKELN AUF GLAS

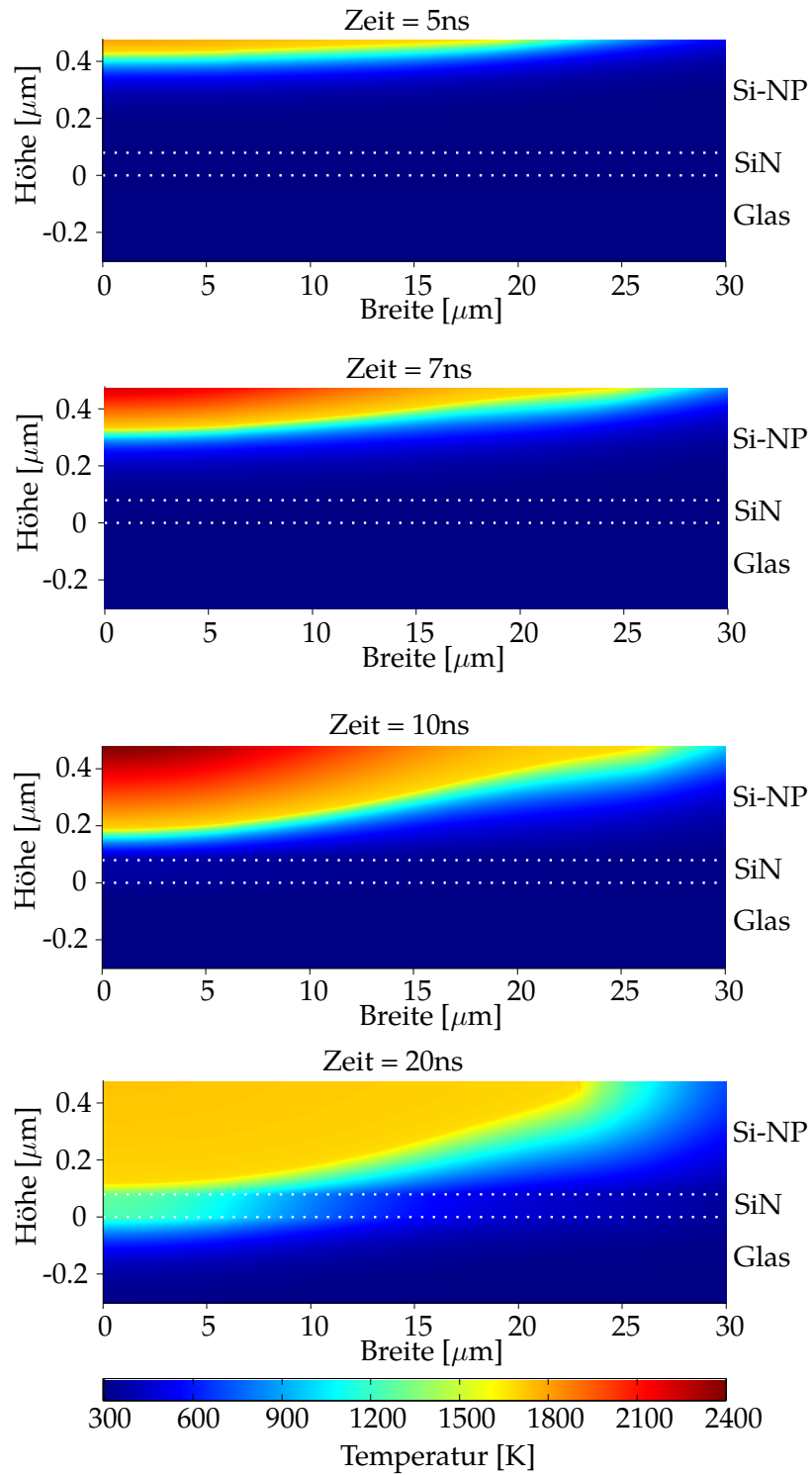


Abbildung A.3.: 2D-Temperaturprofil eines Pulses während der Excimerlaserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf Glas bei einer Energiedichte von  $0,54 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ . Auf Grund der Rotationssymmetrie wird hier nur eine Hälfte des Temperaturprofils gezeigt. a) zeigt das Temperaturprofil zum Zeitpunkt 5 ns, b) bei 7 ns, c) bei 10 ns und d) bei 20 ns

### A.3.1. Vergleich des 1D- und des 2D-Modells anhand der Grenzflächen-Schmelzdauer

Zur Validierung der Annahme, dass es zu einer vernachlässigbaren Wärmediffusion in x-Richtung kommt, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der 1D- mit der 2D-Simulation verglichen. Dazu werden die Grenzflächen-Schmelzdauer und die Oberflächentemperatur einer 100 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht auf einem Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstrat bei Verwendung einer Laserenergiedichte von  $0,36 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  betrachtet.

Abbildung A.4 zeigt das zeitliche mittels 1D-Modell bestimmte Temperaturprofil der Probe für den Punkt maximaler Energie im Gaußprofil zum Zeitpunkt  $t=420 \text{ ms}+120 \text{ ns}$  des Lasers (vgl. Kapitel 5.1). Die Schicht erreicht nach 8 ns an der Grenzfläche zum SiN die Schmelztemperatur von Silizium (1687 K) und unterschreitet sie wieder nach 78 ns, was einer Schmelzdauer von 70 ns entspricht. Die maximale Oberflächentemperatur beträgt 2.520 K.

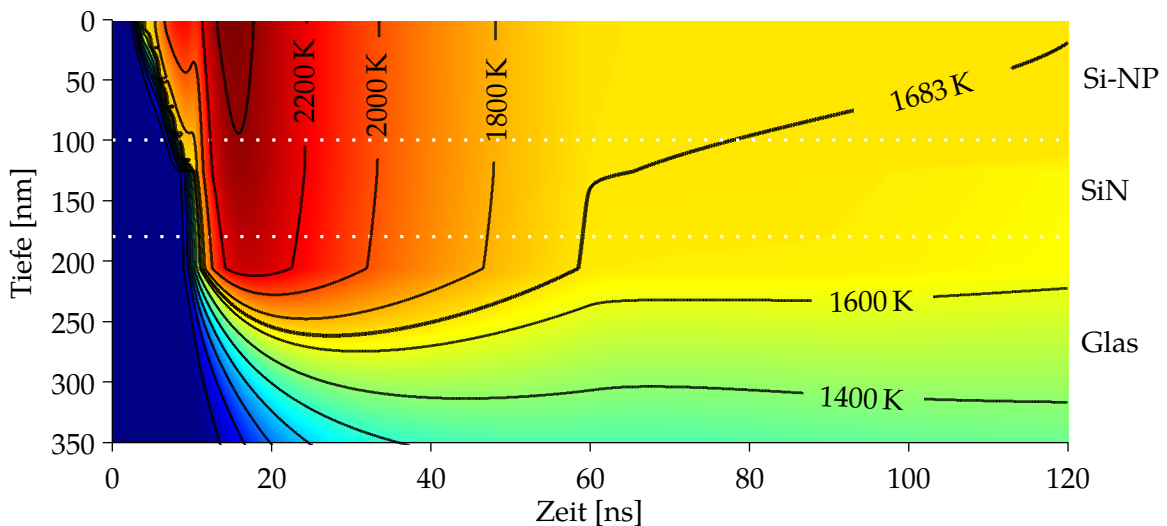


Abbildung A.4.: Temperatur-Zeit-Verteilungsdiagramm für  $t=420 \text{ ms}+120 \text{ ns}$  einer 100 nm dicken Siliziumnanopartikelschicht auf einem Glas/Siliziumnitrid als Substrat. Die dazu korrespondierende Laserpuls-Energieverteilung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Als Energiedichte wird  $0,36 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  angenommen. Die hervorgehobene schwarze Linie zeigt die Schmelztemperatur von Silizium bei 1.687 K.

Abbildung A.5 zeigt die korrespondierende 2D-Simulation. Das Temperaturprofil an der Position Breite=0, entspricht dem in Abbildung A.4 simulierten 1D-Temperaturprofil, im Maximum der Laserenergie. Die Schicht erreicht an der Grenzfläche zum SiN an der Position Breite=0  $\mu\text{m}$ , Höhe=0,08  $\mu\text{m}$  nach 8 ns das erste Mal die Schmelztemperatur von Silizium



und unterschreiten sie wieder nach 74 ns. Dies führt zu einer Schmelzdauer von 66 ns. Die maximale Schmelztemperatur beträgt 2.560 K.

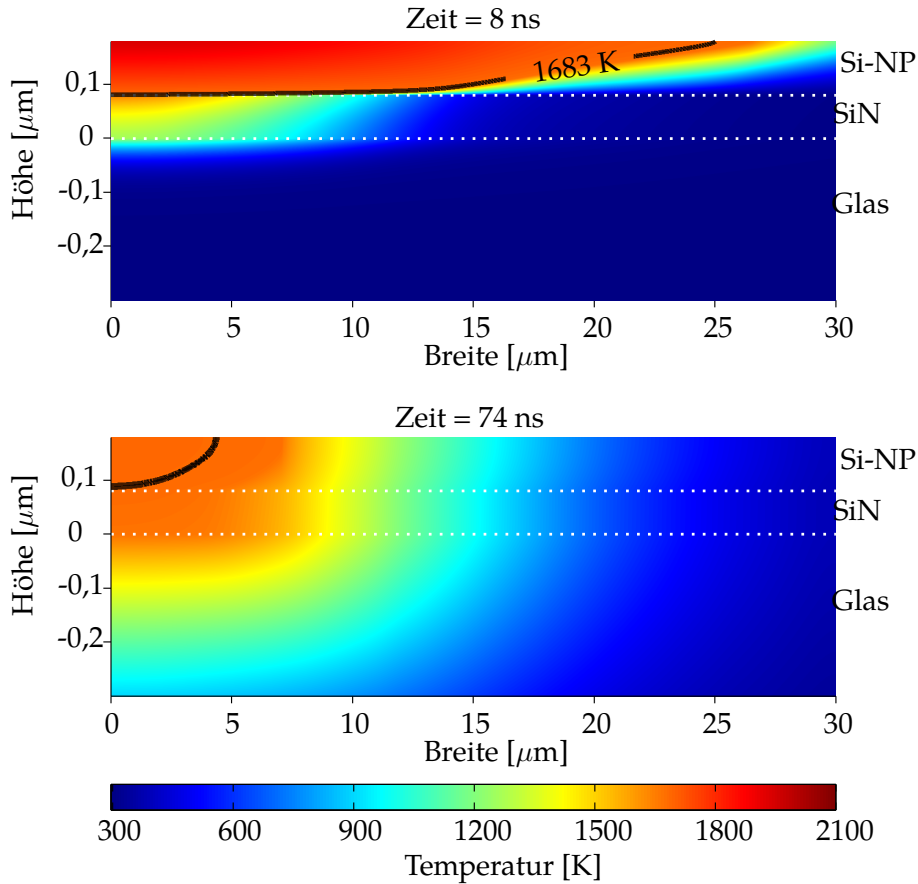


Abbildung A.5.: 2D-Temperaturprofile einer 100 nm dicken Si Nanopartikelschicht auf einem Glas/Siliziumnitrid als Substrat während der Excimerlaserbearbeitung nach 8 ns und 74 ns. Als Laserenergiedichte wird  $0,36 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  angenommen. Die hervorgehobene schwarze Linie zeigt die Schmelztemperatur von Silizium bei 1.683 K.

Der Vergleich dieser beiden Simulationen zeigt eine Differenz von 4 ns in der Grenzflächen-Schmelzdauer und 40 K in der Oberflächentemperatur. Die Abweichung um 6,5% in der Grenzflächen-Schmelzdauer des 1D-Modells im Vergleich zum 2D-Modell kann mit der Vernachlässigung der Wärmediffusion in x-Richtung erklärt werden, wodurch im 1D-Modell mehr Energie im System verbleibt, was zu einer längeren Schmelzdauer führt. Die Abweichung in der Oberflächentemperatur ist mit 2,6% fast vernachlässigbar klein und kann mit der unterschiedlichen Wärmeausbreitung in den beiden Modellen erklärt werden.

Bei der Erweiterung des Modells steigt die Anzahl der zu berechnenden Zellen von 4.547 im 1D-Modell auf 517.500 im 2D-Modell an. Diese Erhöhung führt zu einer Verlängerung

der Rechenzeit pro Puls von ca. 10 min im 1D-Modell auf 5 Tage und 2 Stunden im 2D-Modell. In Anbetracht der um den Faktor 732 erhöhten Simulationsdauer (vgl. Kapitel A.3) bei der Verwendung eines 2D-Modells, liefert die Abschätzung durch das 1D-Modell bei Berücksichtigung der Unsicherheiten, die bei der Modellierung durch Abschätzungen getroffen wurden (vgl. Kapitel 5.1), eine ausreichende Genauigkeit. Daher wird im Folgenden nur noch auf das 1D-Modell zurückgegriffen, um die Simulation der filmbildenden Eigenschaften auf Glas zu beschreiben.

#### A.4. Script COMSOL Multiphysics-Simulation von Nanopartikeln auf Siliziumwafern

```
1  clc
2  clear all
3
4  % Comsol Routinen laden
5
6  import com.comsol.model.*
7  import com.comsol.model.util.*
8
9  %% Parameter und Modelwerte
10 SchussAnzahl=1;
11 ortStart=12;      %in mJ/m^2
12 ortEnde=64;       %in mJ/m^2
13 ortStep=2;        %in mJ/m^2
14 E=4.1e-3;
15 c_Si=0;
16
17 %% Initialwerte der Geometrie
18 NP_init=1;
19 NP_init_no=3000;
20 NP_init_max=3000;
21 Si_init=3001;
22 Si_init_no=827+1;
23 Poly_init=0;
24 Poly_init_no=0;
25 Poly_init_max=0;
26 molten=0;
```

```
27 molten_new=0;
28 molten_poly=0;
29
30 for j = ortStart:ortStep:ortEnde % 'Durchlaufen der einzelnen
    Laserschritte
31
32 ort=j*1e-6;
33 %Laden des Comsol Modells
34 model = mphload('D:\Dropbox\MASTER-ARBEIT\Si_NP_Sweep_matlab\test
    .mph');
35 model.sol('sol1').feature('t1').set('control','time');
36 % Zeit Start/Zeitschrittweite/Ende
37 model.study('std1').feature('time').set('tlist','range(1e-15,0.5
    e-9,4e-8)');
38 % Position setzten
39 model.param.remove('ort');
40 model.param.set('ort',ort);
41 % Energie setzen
42 model.param.remove('E');
43 model.param.set('E',E);
44 %Max Schrittweite BDF
45 model.sol('sol1').feature('t1').set('maxstepbdf','1e-10');
46 ModelUtil.showProgress(true);
47
48
49 %% Beginn der Simulation
50 %Statusausgaben
51 fprintf('\nSimulation des Orts:')
52 fprintf(num2str(j))
53 fprintf('\n')
54 i=1;
55 %Punkte für Nanopartikel selektieren
56
57 NP=linspace(NP_init,NP_init_max,NP_init_no);
58
59 %Punkte für Silizium selektieren
60
61 Si=linspace(Si_init,3827,Si_init_no);
```

```
62
63 %Punkte für Polysilizium selektieren
64
65     Poly=linspace(Poly_init ,Poly_init_max ,Poly_init_no);
66
67 % Materialparameter setzen
68     if c_Si > 0;
69         model.material('mat4').selection.all;
70         model.material('mat1').active(false);
71         model.material('mat3').active(false);
72     else
73         model.material('mat1').selection.set(NP);
74         model.material('mat3').selection.set(Poly);
75         model.material('mat4').selection.set(Si);
76     end
77     if Poly_init_no > 0
78
79 % Reflektivität der Oberfläche
80         model.param.remove('R_fest');
81         model.param.set('R_fest', 0.676);
82
83 % Setzen des Absorptionskoeffizienten
84         model.param.remove('alpha_fest');
85         model.param.set('alpha_fest', 181000000);
86     end
87
88 % Ausführen der Simulation
89     model.sol('sol1').runAll;
90 %Speichern der Simulation
91     name = 'Si_NP_Schuss_';
92     anzahl='1';
93     Ort=num2str(j);
94     endung='.mph';
95     Modelname0= [name anzahl '_Ort_' Ort endung];
96     Modelname=[name anzahl '_Ort_' Ort ];
97     coord=linspace(1,3500,3500);
98     data=mphinterp(model,'T','coord',coord);
99     mphsave(model,Modelname0);
```

```
100
101
102 %% Beginn der Auswertung
103
104 % Bestimmungen der Schmelztiefe
105
106     molten=depth(data)*10;
107
108 % Reduzierung der Porosität
109
110     molten_new=floor((molten-molten_poly)*0.36);
111
112 % Bestimmung der neuen Materialkoordinaten
113
114     if molten_new>0
115         molten_poly=molten_new+molten_poly;
116     if molten_poly>1079
117         molten_poly=1080;
118         c_Si=1;
119     end;
120
121 % Setzen der neuen Materialkoordinaten
122
123     differenz=+molten-molten_poly;
124     Poly_init_max=molten_poly;
125     Poly_init_no=Poly_init_max;
126     Poly_init=1;
127     NP_init=Poly_init_max+1;
128     NP_init_max=NP_init_max-differenz;
129     NP_init_no=-NP_init+NP_init_max+1;
130     Si_init=NP_init_max+1;
131     Si_init_no=-Si_init+3827+1;
132     model.material('mat3').active(true);
133
134 % Stausausgaben
135
136     fprintf('%d [nm] wurden aufgeschmolzen!\n',molten);
137     fprintf('Das ergibt eine Polysiliziumschicht von %d [nm]\n'
```

```
        n',molten_poly);
138
139 % Speichern der Schmelztiefe
140
141     molten_array(i,j)=molten;
142     molten_poly_array(i,j)=molten_poly;
143     differenz_array(i,j)=differenz;
144
145     else
146         fprintf('%d [nm] wurden aufgeschmolzen!\n',molten);
147         molten_array(i,j)=molten;
148     end;
149 end

1 function [ melt ] = depth( data )
2 % Schmelztiefe berechnen
3 melt=0;
4 x_max=length( data(:,1) );
5     for x=1:x_max
6
7         if length( find( data(x,:) >1687 ))>melt
8             melt=length( find( data(x,:) >1687 ));
9         end
10
11 end
```

## A.5. Script COMSOL Simulation von Nanopartikel auf einem SiN-beschichteten Glassubstrat

```
1 clc
2 clear all
3 import com.comsol.model.*
4 import com.comsol.model.util.*
5
6 %% Parameter und Modelwerte
7 SchussAnzahl=1;
8 ortStart=1147;
9 ortEnde=1213;
```

```
10  ortStep=2;
11  E=2.75e-3;
12  c_Si=0;
13
14  %% Initialwerte der Geometrie
15  Glas_init=4301;
16  Glas_init_no=246+1;
17  NP_init=1;
18  NP_init_max=3500;
19  NP_init_no=3500;
20  SiN_init=NP_init_max+1;
21  SiN_Max=4300;
22  SiN_init_no=800;
23  NP_Max_Compacted=NP_init_no*0.36;
24  a-Si_init=0;
25  a-Si_init_no=0;
26  a-Si_init_max=0;
27  molten=0;
28  molten_new=0;
29  molten_poly=0;
30  counter=0;
31  counter2=1;
32  counter3=0;
33  time_counter=0;
34
35  for j = ortStart:ortStep:ortEnde
36  % Setzen der Simulationsparameter
37  %Ort der Simualtion im laserspektrum
38  ort=j*1e-6;
39  % Laden des Comsol Models
40  model = mphload('D:\Simulation Temperatur auf Glas 1D\test2_serie
    .mph'); %mit Verzeichnis, falls abweichend
41  % Bestimmung des Solvers
42  model.sol('sol1').feature('t1').set('control', 'time');
43  % Setzen der Simulationszeit
44  model.study('std1').feature('time').set('tlist', 'range(1e-15,1e
    -9,2e-7)');
45  % Setzen des Ortes im Modell
```

```
46 model.param.remove('ort');
47 model.param.set('ort', ort);
48 % Setzen der Laserenergie im Modell
49 model.param.remove('E');
50 model.param.set('E', E);
51 % Setzen der Zeitschrittsteuerungsparameter
52 model.sol('sol1').feature('t1').set('maxstepbdf', '1e-10'); %
    Max Stepsize BDF
53 % Fortschrittsbalken während des Lözens zeigen
54 ModelUtil.showProgress(true);
55
56
57 %% Beginn der Simulation
58 fprintf('\nSimulation des Orts:')
59 fprintf(num2str(j))
60 fprintf('\n')
61 i=1;
62 % Aufbau der Geometrie vor dem vollständigem Aufschmelzen
63     %Punkte für Nanopartikel selektieren
64     NP=linspace(NP_init, NP_init_max, NP_init_no);
65     %Punkte für SiN selektieren
66     SiN=linspace(SiN_init, SiN_init+799, 800);
67     %Punkte für Silizium selektieren
68     Glas=linspace(Glas_init, 4547, Glas_init_no);
69     %Punkte für a-Si selektiert
70     a-Si=linspace(a-Si_init, a-Si_init_max, a-Si_init_no);
71 % Aufbau der Geometrie nach dem vollständigem Aufschmelzen
72     Poly_voll_auf=linspace(1, 1260, 1260);
73     SiN_voll_auf=linspace(1261, 2060, 800);
74     Glas_voll_auf=linspace(2061, 4547, 2487);
75
76 % Zuweisung nach vollständigem Aufschmelzens
77     if c_Si > 0;,
78         % Nanopartikel deaktivieren
79         model.material('mat1').active(false);
80         % a-Si deaktivieren
81         model.material('mat3').active(false);
82         % Poly-Si aktivieren
```



```
83     model.material('mat6').active(true);
84     %Poly-Si zuweisen
85     model.material('mat6').selection.set(Poly_voll_auf);
86     %Glas zuweisen
87     model.material('mat9').selection.set(Glas_voll_auf);
88     %SiN zuweisen
89     model.material('mat7').selection.set(SiN_voll_auf);
90
91 % Zuweisung vor vollständigem Aufschmelzens
92     else
93         % a-Si aktivieren
94         model.material('mat3').active(true);
95         % Nanopartikel zuweisen
96         model.material('mat1').selection.set(NP);
97         % a-Si zuweisen
98         model.material('mat3').selection.set(a-Si);
99         % Glas zuweisen
100        model.material('mat9').selection.set(Glas);
101        % SiN zuweisen
102        model.material('mat7').selection.set(SiN);
103    end
104
105 % Falls Oberfläche aufgeschmolzen ändere Reflektion und
    Absorption
106    if Poly_init_no>0
107        model.param.remove('R_fest');
108        model.param.set('R_fest', 0.676);
109        model.param.remove('alpha_fest');
110        model.param.set('alpha_fest', 181000000);
111    end
112
113 % Modell ausführen
114     model.sol('sol1').runAll;
115 % Modell Speichern
116     name = 'Si_NP_auf_Glas_Schuss_';
117     anzahl='1'; % num2str(i);
118     Intensitaet=num2str(j);
119     endung='.mph';
```

```
120     Modelname= [name anzahl '_Ort_' '2.4mJ' Intensitaet endung];
121     mphsave(model,Modelname0);
122
123 % Ergebnisse in Matlab einlesen
124     coord=linspace(1,3500,3500);
125     data=mphinterp(model,'T','coord',coord);
126
127
128 %% Beginn der Auswertung
129     % Schmelztiefe ermitteln
130     molten=depth(data)*10;
131
132
133
134     if c_Si<1 %Substrat noch nicht berührt.
135
136         % Kompaktierung berücksichtigen
137         molten_new=floor((molten-molten_poly)*0.36);
138         display(['molten: ' num2str(molten) ' nm'])
139         display(['molten_poly: ' num2str(molten_poly) ' nm'])
140         display(['NP_init_no: ' num2str(NP_init_no) ' nm'])
141         (molten-molten_poly > NP_init_no) && (counter3<1)
142
143         %Substrat zum ersten mal angeschmolzen?
144         if (molten-molten_poly > NP_init_no) && counter==0
145             display(['Erste if Abfrage Wafer erreicht'])
146             % Komaktierung der NP Schicht ohne die
147                 angeschmolzene Glasschicht mit zu kompaktieren
148             molten_new=floor(NP_init_no*0.36+molten-
149                 NP_init_no-molten_poly);
150             counter2=0;
151             counter=5;
152             c_Si=1;
153         end
154     end
155
156     if molten_new >0 % Prüfe Ob schmelze größer
157         geworden ist. Falls ja neu berechnung der
```

Geometrie

```
155     molten_poly=molten_new+molten_poly ;
156     end
157
158     differenz=+molten-molten_poly ;
159     Poly_init_max=molten_poly ;
160     Poly_init_no=Poly_init_max ;
161     Poly_init=1;
162     % Prüfen ob NP noch vorhanden sind
163     if c_Si < 1
164         % Bestimmung der neuen Geometrie Parameter
165         NP_init=Poly_init_max+1;
166         NP_init_max=NP_init_max-differenz ;
167         NP_init_no=-NP_init+NP_init_max+1;
168
169         SiN_init=NP_init_max+1
170         Si_init=SiN_init+800;
171         Si_init_no=-Si_init+4547+1;
172
173
174
175         fprintf( '%d [nm] wurden aufgeschmolzen!\n',molten) ;
176         fprintf( 'Das ergibt eine Polysiliziumschicht von %d [nm
177                 ]\n',molten_poly) ;
178         molten_array(i,j)=molten ;
179         molten_poly_array(i,j)=molten_poly ;
180         differenz_array(i,j)=differenz ;
181     end
end
```

## A.6. Laserbearbeitung von Siliziumnanopartikeln auf SiN

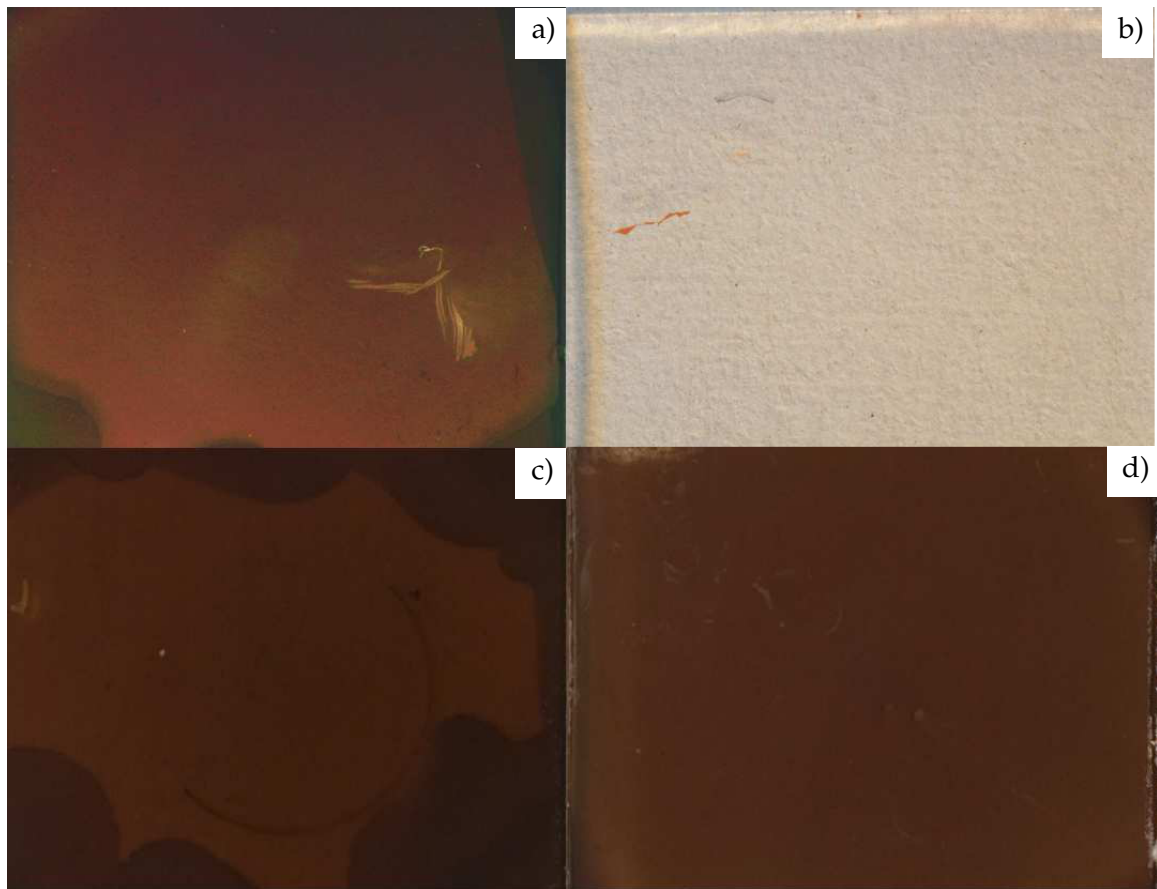


Abbildung A.6.: Nanopartikel auf einem Glas und einem Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstrat vor und nach einer HF-Behandlung. a) zeigt eine ca. 400 nm dicke Si NP Schicht auf einem Glassubstrat. Die dunkleren Stellen an den Ränder sind Siliziumnanopartikel Rückstände auf der Rückseite, die bei der Schleuderbeschichtung zurück geblieben sind. b) Probe aus Bild a) nach einer 30s HF-Behandlung. Fast sämtliche NP wurden auf Grund eines Unterätzens abgelöst. c) zeigt eine ca. 400 nm dicke SiliziumnanopartikelSchicht auf einem Siliziumnitrid-beschichteten Glassubstrat. Die dunkleren Ränder stammen ebenfalls von Siliziumnanopartikel Rückständen auf der Rückseite. d) Probe aus Bild c) nach einer 30s HF-Behandlung. Die Siliziumnanopartikel sind noch auf der Oberfläche vorhanden. Nur die Partikel auf der nicht mit SiN beschichteten Rückseite wurden abgelöst.

## A.7. XRD Messdaten

